

Влияние состава и структуры покрытий никель – бор на их защитно-декоративные свойства

Е. Ю. Ананьева, В. В. Рогожин, М. Г. Михаленко, А. Н. Москвичев

Изучено влияние состава и структуры покрытия никель – бор на его защитно-декоративные свойства. Данные покрытия были получены путем введения в стандартные электролиты никелирования полиэдрической добавки $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. Показано, что режим электролиза и концентрация борсодержащей добавки определяют содержание бора в сплаве и структуру покрытия, а, следовательно, его защитно-декоративные и функциональные свойства. Установлено, что введение борсодержащей добавки в электролиты никелирования позволяет получать как кристаллические (до 1,1 масс. % бора), так и аморфные (свыше 4,3 масс. % бора) покрытия никель – бор. По мере повышения аморфности несколько снижается величина микрошероховатости покрытия и возрастает степень блеска, а при содержании бора свыше 2 масс. % можно получить практически беспористые покрытия. Однако, вводимая борсодержащая добавка $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ не является эффективной выравнивающей и блескообразующей добавкой и для получения блестящих выровненных покрытий требуется введение стандартных сильных блескообразователей. Кроме того, введение бора в покрытие приводит к росту величины внутренних напряжений растяжения, которые увеличиваются с толщиной слоя, но уменьшаются с ростом плотности тока.

Ключевые слова: электроосаждение, покрытия никель-бор, состав, структура, аморфизация сплава, защитно-декоративные свойства.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-3-61-69

Введение

Легирование никелевых покрытий небольшим количеством бора значительно меняет их защитные и функциональные свойства, существенно расширяя области применения таких покрытий [1 – 4].

Покрытия никель – бор получают достаточно легко, например, методом химического восстановления из растворов с борсодержащими восстановителями или гальванически, когда в стандартные электролиты никелирования вводят специальные, обычно полиэдрические, борсодержащие добавки, позволяющие получать покрытия никель – бор с регулируемым содержанием бора [5, 6].

В тоже время, режим электролиза и концентрация борсодержащей добавки определяют содержание бора в сплаве и структуру покрытия, а, следовательно, защитно-декоративные и функциональные свойства.

Цель работы — изучение влияния состава и структуры сплава на защитно-декоративные свойства покрытий никель – бор.

Экспериментальная часть

Электроосаждение покрытий проводили из стандартного сульфатного и комплексного цитратного электролитов никелирования, состав которых приведен в [7, 8]. Выбор электролитов обусловлен их различием по значению pH, диапазону плотностей тока, рассеивающей способности и выхода по току.

В качестве борсодержащей добавки (БСД) использовали полиэдрический борат – декагидроборат натрия ($\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$) наиболее стабильная и эффективная добавка для электролитов никелирования. Содержание бора в покрытии определяли методом потенциометрического титрования [9].

Влияние бора на кристаллическую структуру электроосажденных покрытий исследовали методом рентгеноструктурного анализа на рентгеновской установке “ДРОН-2” в $\text{Mo } K_\alpha$ -излучении при $U = 32 \text{ кВ}$, $I = 10 \text{ мА}$.

Микрощероховатость покрытий определялась с помощью прибора “Time TR 100”, методом ощупывания поверхности алмазной микроиглой с электронной фиксацией данных через величину R_a (мкм). Осажденные из цитратного и сернокислого электролитов покрытия никель-бор исследовались также на величину степени блеска (долях единиц) с помощью фотометра “ФБ-2”.

Внутренние напряжения B (ГПа) оценивались по прогибу катода из медной фольги непосредственно при нанесении покрытия [10] и рассчитывали по формуле:

$$B = \frac{1}{3} \frac{E h^2 y}{l^2 h_1},$$

где E — модуль упругости (модуль Юнга) отожженной меди (катода), ГПа; h — толщина медной фольги, мкм; h_1 — толщина покрытия, мм; l — длина катода, мм; y — отклонение конца катода в ходе электролиза, мм.

Коррозионную стойкость покрытия определяли по величине пористости покрытий путем оценки суммарной площади пор и присвоения соответствующего балла коррозионной стойкости, согласно работе [11].

Обсуждение результатов

Целый ряд технологических параметров могут оказывать влияние на содержание бора в покрытии, но наибольшее — плотность тока и концентрация БСД в электролите.

Известно, что включение бора в никелевые покрытия происходит в результате гетерогенной химической реакции, приводящей к распаду борсодержащего аниона. При малых плотностях тока скорости электрохимической реакции осаждения никеля и химической реакции распада аниона соизмеримы и бор включается в осадок в достаточных количествах [5, 7]. При больших плотностях тока скорость электрохимической реакции возрастает, а химической — остается практически той же, в результате чего, относительное количество бора в покрытии уменьшается. Была изучена зависимость содержания бора от плотности тока и концентрации БСД.

В сернокислом и цитратном электролитах при концентрации БСД менее 0,5 г/л зависимость

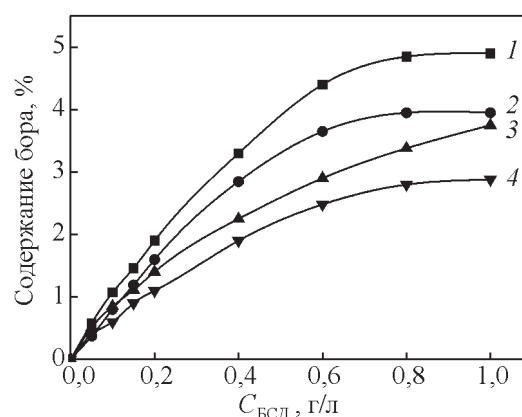


Рис. 1. Зависимость содержания бора в покрытии от концентрации БСД в сульфатном (1, 2) и цитратном (3, 4) электролитах при плотностях катодного тока, А/дм^2 : 1, 3 — 1,0; 2, 4 — 2,0. Температура процесса $t = 45^\circ\text{C}$.

Fig. 1. Dependence of the boron content in the coating on the concentration of BSD in sulfate (1, 2) and citrate (3, 4) electrolytes at cathode current densities, A/dm^2 : 1, 3 — 1,0; 2, 4 — 2,0. Process temperature $t = 45^\circ\text{C}$.

процентного содержания бора носит линейный характер (рис. 1). Однако при более высоких концентрациях БСД линейное увеличение процентного содержания бора в покрытии нарушается. В этом случае избыточное количество БСД или продуктов ее распада образуют у поверхности пленку, тормозящую разряд ионов никеля, соответственно обновление катодной поверхности под током уменьшается, а включение бора в покрытие стабилизируется [3].

Более низкое содержание бора в покрытиях, осаждаемых из цитратного электролита, связано с более отрицательным потенциалом осаждения из него покрытия ($-0,85 - -0,95 \text{ В}$) по сравнению с кислыми электролитами ($-0,55 - -0,65 \text{ В}$). Это в большей степени затрудняет адсорбцию аниона добавки $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ на поверхности катода в цитратном электролите [7].

Согласно рентгенографическим данным, гальванически осажденные никелевые покрытия, в зависимости от содержания в них бора можно условно разделить на три группы. К первой группе относятся покрытия с содержанием бора до 1,1 масс. %. Они представляют собой поликристаллический твердый раствор бора в никеле. Период гранецентрированной кубической решетки такого сплава близок к периоду решетки никеля. Вторую группу составляют покрытия никеля с содержанием бора от 1,1 до 4,3 масс. %, занимающие по своей

структуре промежуточное положение между кристаллическим и аморфным состоянием. Никелевые покрытия с содержанием бора более 4,3 масс. % относятся к третьей группе. Они рентгеноаморфны [12, 13].

По данным рентгеноструктурного анализа, покрытия никель – бор с содержанием бора от 0,1 до 1,1 %, представляют твердый раствор внедрения бора в кристаллической решетке никеля. Влияние бора на параметры кристаллической решетки никеля начинает проявляться при содержании бора более 0,8 %.

В отличие от покрытий из никеля, для которых самым интенсивным является отражение Ni(200), для покрытий никель – бор — это отражение Ni(111). Параметр кристаллической решетки в сплаве никель – бор составляет 3,5138 Å. Размер зерна уменьшается от 250 до 50 Å. Покрытия, со-

державшие до 1,1 масс. % бора, представляют собой поликристаллический твердый раствор бора в никеле, о чем свидетельствуют острые дифракционные пики, соответствующие плоскостям отражения Ni (111), (200), (220), (311) [3, 12, 14].

При увеличении содержания бора до 2,6 масс. % профиль этих линий на рентгенограммах заметно изменяется. Линии становятся более размытыми и менее интенсивными. При содержании бора свыше 4,3 масс. % характерные для кристаллического состояния пики на рентгенограммах отсутствуют, и достигается аморфизация сплава [13, 14].

Поликристаллические сплавы никель – бор имеют слоисто-столбчатую структуру; при появлении аморфной составляющей — слоистую, когда между слоями твердого раствора бора в никеле, находятся слои, богатые бором в виде боридов не-

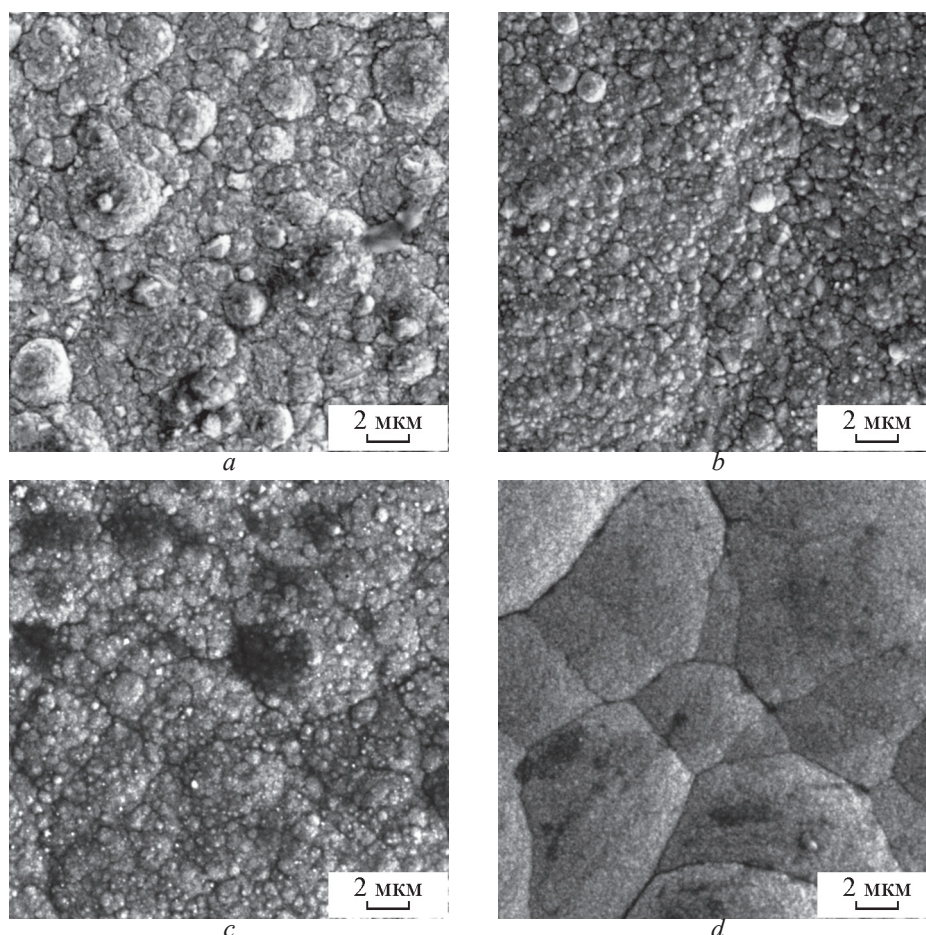


Рис. 2. Поверхностные структуры покрытий: *a* — никелевое покрытие без бора; *b* — Ni покрытие с 1,1 масс. % бора; *c* — Ni покрытие с 2,6 масс. % бора; *d* — Ni покрытие с 4,3 масс. % бора.

Fig. 2. Structures of surface coatings with different composition: *a* — nickel coating without boron; *b* — coating with 1.1 % boron; *c* — coating with 2.6 % boron; *d* — coating with 4.3 % boron.

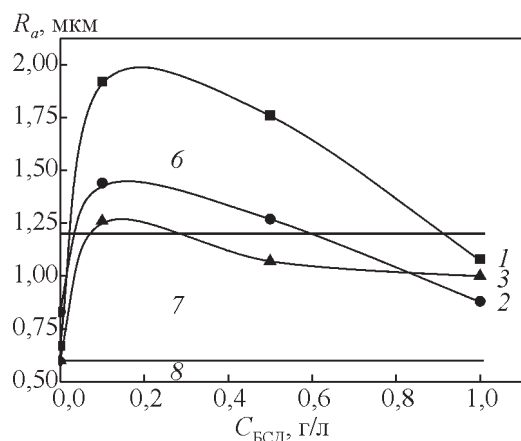


Рис. 3. Влияние концентрации БСД на микрошероховатость покрытий, осажденных из сульфатного электролита при плотностях тока, А/дм²: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 4. Горизонтальными линиями обозначены классы чистоты поверхности 6 – 8.

Fig. 3. Effect of BSD concentration on micro-roughness of coatings deposited from sulphate electrolyte at current densities, A/dm²: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 4. The contours indicate the surface cleanliness classes 6 – 8.

стехиометрического состава. Аморфные пленки представляют собой более однородную высокодисперсную систему [12, 13].

Типичные поверхностные структуры Ni покрытий с добавкой бора и без приведены на рис. 2.

Поверхностные факторы могут определять такие свойства покрытий как микрошероховатость,

блеск, внутренние напряжения и коррозионную стойкость.

Исследование микрошероховатости поверхности проводили при осаждении покрытий в диапазоне плотностей тока 1 – 4 А/дм² для сернокислого электролита и 0,5 – 2,0 А/дм² для цитратного электролита. Исследовали электролиты без добавок и электролиты с концентрациями 0,1; 0,5 и 1 г/л БСД в каждом. При этом pH сернокислого электролита составляло 4,5; цитратного — 7,2. Толщины исследуемых покрытий — 3; 6 и 9 мкм.

Было получено, что при малых толщинах (рис. 3) покрытий (в нашем случае 3 мкм), введение в электролит 0,1 г/л БСД приводит к увеличению R_a по сравнению с исходной поверхностью. Это может быть вызвано тем, что в этой области концентрации БСД содержание бора в покрытии меньше 1 масс. % и покрытие имеет поликристаллическую разупорядоченную структуру. Свою роль в этом играет также фазовая поляризация возникновения нового вида покрытия на поверхности подложки, которая играет значительную роль при формировании и росте первых кристаллов осадка. Не исключено также влияние исходной шероховатости самой подложки. Введение БСД свыше 0,1 г/л повышает поляризацию процесса осаждения и измельчение размеров зерен, а также одновременно увеличивает содержание бора в покрытии, что приводит к постепенному переходу структуры покрытия из кристаллической в аморфную. Оба этих фактора влияют на уменьшение R_a

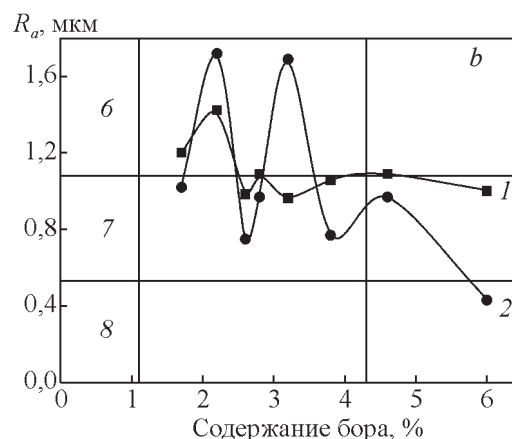
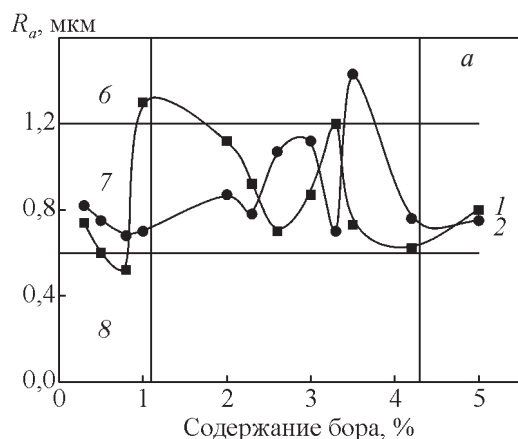


Рис. 4. Влияние содержания бора на микрошероховатость покрытий никель бор, полученных из: а — сульфатного электролита, б — цитратного электролита, различной толщины, мкм: 1 — 6; 2 — 9. Горизонтальными обозначены классы чистоты поверхности 6 – 8. Вертикальными линиями слева направо обозначены области кристаллических, переходных и аморфных покрытий.

Fig. 4. Effect of boron content on the micro-roughness of nickel boron coatings obtained from: a — sulfate electrolyte, b — citrate electrolyte, of different thickness, μm: 1 — 6; 2 — 9. The contours indicate the surface cleanliness classes 6 – 8. Verticals denote the areas of crystalline, transition and amorphous coatings.

с увеличением концентрации БСД при постоянных плотностях тока (рис. 3).

При толщине покрытия 9 мкм все вышеуказанные факторы уже не оказывают столь значительного влияния на R_a , вследствие того, что при росте покрытия никель – бор по уже осажденному слою происходит частичное выравнивание поверхности покрытия в пределах одного класса.

Неоднородность поверхностной структуры в области кристаллических покрытий никель – бор и в области кристалло-аморфных покрытий приводит к значительному разбросу величин R_a в пределах 0,6 – 1,8 мкм, что соответствует 6 – 7 классу чистоты поверхности. По мере аморфизации структуры, повышения ее однородности и размельчения отдельных блоков разброс величин R_a снижается до 0,6 – 1,2 мкм, что соответствует 7 классу чистоты. Это характерно для покрытий, полученных как из сульфатного, но в большей степени для цитратного электролита (рис. 4).

Все вышесказанное может свидетельствовать о том, что БСД не является выравнивающей добавкой и для получения гладких гальванических покрытий следует вводить выравнивающие добавки, например, 1,4-бутиндиол. С увеличением его концентрации в электролите от 0 до 1,5 г/л микрошероховатость уменьшается, а класс чистоты увеличивается, причем сразу на несколько классов чистоты с 6 – 7 до 8 – 9 ($R_a = 0,32 - 0,63$ и $0,16 - 0,32$ мкм соответственно), а в ряде случаев, достигается и 10 класс чистоты поверхности ($R_a = 0,08 - 0,16$ мкм). Введение 1,4-бутиндиола позволит

улучшить и некоторые функциональные характеристики никель-бор покрытий.

С микрошероховатостью поверхности часто связан и блеск покрытий.

Изучена зависимость степени блеска от ряда технологических факторов, таких как концентрация БСД, pH, плотность тока и толщина покрытия (рис. 5).

Установлено, что блеск покрытий никель – бор в отсутствие специальных блескообразователей не имеет сколько-нибудь ярко выраженной зависимости от условий электролиза.

В частности, при использовании плотности тока 1 – 4 А/дм² в сернокислом и 0,5 – 2 А/дм² в цитратном электролите блеск покрытий никель – бор в ряде случаев увеличивается с ростом плотности тока, а в ряде случаев по мере приближения к большей плотности тока блеск уменьшается. Это может быть вызвано сложным совместным влиянием нескольких факторов. С увеличением плотности тока поляризация процесса осаждения возрастает, возникает больше зародышей кристаллов и покрытия получают более мелкокристаллическими, что в свою очередь должно приводить и к увеличению блеска покрытий.

В то же время при больших плотностях тока в прикатодном слое происходит более сильное подщелачивание и образуется в больших количествах гидроксид никеля, который может включаться в покрытие, придавая ему матовый, темный цвет. Взаимодействие этих факторов, в зависимости от того, какой из них при данных условиях электроли-

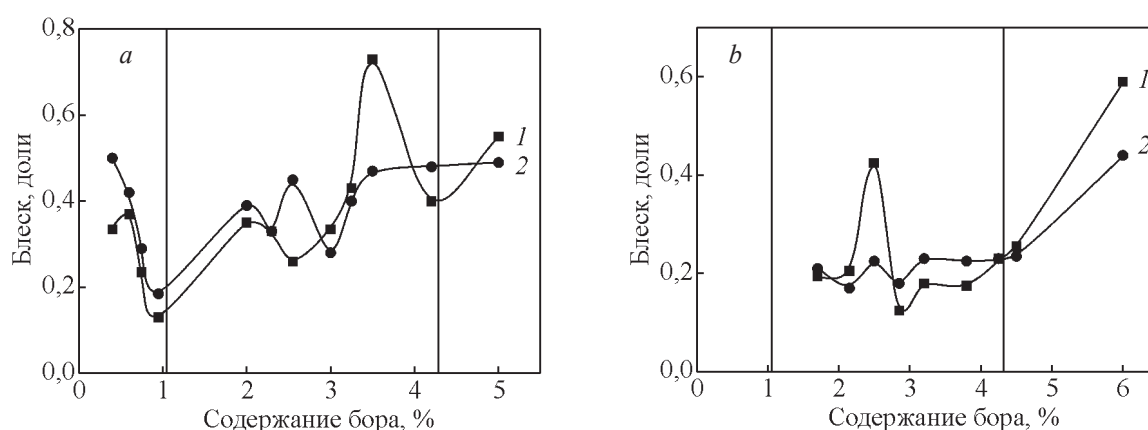


Рис. 5. Влияние содержания бора на степень блеска покрытий никель – бор, полученных из: *a* — сульфатного электролита, *b* — цитратного электролита, различной толщины, мкм: 1 — 3; 2 — 9. Вертикальными линиями слева направо обозначены области кристаллических, переходных и аморфных покрытий.

Fig. 5. Effect of boron content on the degree of gloss of nickel-boron coatings obtained from: *a* — sulphate electrolyte, *b* — citrate electrolyte, of different thickness, μm: 1 — 3; 2 — 9. Verticals denote the areas of crystalline, transition and amorphous coatings.

за окажет более сильное влияние, приводит к тому, что в одних случаях покрытия получают матовыми, в других — блестящими.

Увеличение содержания БСД в электролитах от 0,1 до 1 г/л не давало систематического увеличения или уменьшения блеска покрытий в зависимости от плотности тока либо от pH электролита. Однако, с повышением содержания бора свыше 4,5 масс. % наблюдается некоторое увеличение блеска, связанное с аморфизацией структуры поверхности и снижением степени ее микрошероховатости. Данные по степени блеска покрытий, полученных из цитратного электролита приведены на рис. 5.

Исходя из экспериментальных данных был сделан вывод, что борсодержащая добавка не является выравнивающей блескообразующей добавкой, а, следовательно, величину фактора шероховатости с блеском покрытия однозначно соотнести в данном случае нельзя.

Необходимо упомянуть также о том, что в ходе исследований было выявлено существование области концентрации около 0,2 г/л БСД, в районе которой происходит некоторое изменение свойств покрытий никель – бор, в частности, именно в этой области наблюдается изменение хода зависимости по блеску и R_a .

Это может свидетельствовать о том, что в данной области концентраций БСД возможны структурные изменения поверхности покрытия, в частности, вероятно, что именно в этой области начинается переход состояния поверхности из

кристаллического в аморфное, что, по-видимому, и может отражаться на ходе кривых на рис. 4, 5. Согласно ранее приведенным данным [3, 7], в этой области концентраций БСД происходит полное закрытие поверхности катода борсодержащей добавкой, что также может являться фактором, влияющим и объясняющим ход зависимостей R_a и блеска от концентрации БСД в этой области.

Исследованы внутренние напряжения покрытий в сернокислом электролите — чистом и с содержанием БСД 2 г/л, при плотностях тока 1, 2 и 3 А/дм² (рис. 6).

В сернокислом электролите без добавки внутренние напряжения растяжения увеличиваются с ростом плотности тока. Это может быть вызвано тем, что с повышением плотности тока возрастает поляризация процесса осаждения никеля, что приводит к тому, что размеры зерен уменьшаются, увеличиваются границы их соприкосновения, и, следовательно, растут внутренние напряжения в них.

Введение в состав электролита БСД приводит к тому, что атомы бора образуют твердый раствор внедрения в кристаллическую решетку никеля, что увеличивает искажение поверхностей структуры границ зерен, их деформацию, вызывая повышение внутренних напряжений [12, 13].

По данным рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализа (рис. 2) с увеличением концентрации бора в покрытии уменьшается доля крупных блоков, характерных для чистого никеля, и возрастает доля мелких блоков, возникают микродеформации кристаллической решетки никеля и уменьшается период решетки. Переход крупнозернистой структуры никелевого покрытия в слабо ориентированную мелкозернистую структуру покрытия никель – бор связан с ростом катодной поляризации в присутствии БСД.

Из данных [12, 13] известно, что увеличение содержания бора в покрытии, например, от 0 до 1 масс. % ведет к росту внутренних напряжений от 75,7 до 308 МПа. В нашем случае при 2 г/л БСД в электролите и плотности тока от 1 до 3 А/дм² содержание бора в покрытии достаточно большое и составляет около 5 – 6 масс. %, что обуславливает более высокие значения внутренних напряжений покрытий — 600 – 850 МПа при толщине покрытий 6 мкм.

То есть при введении в электролит БСД внутренние напряжения стали выше, чем в чистом электролите, однако по мере роста плотности тока внутренние напряжения в электролите с БСД снижались, что связано с уменьшением содержания бора в покрытии.

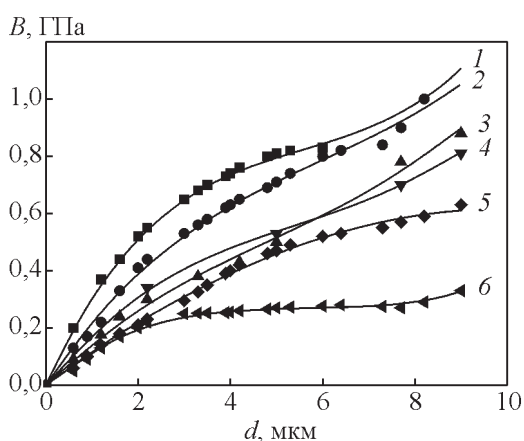


Рис. 6. Зависимость внутренних напряжений в покрытиях никель и никель – бор (1 – 3 — БСД 2 г/л; 4 – 6 — без БСД) различных толщин, полученных при плотностях тока, А/дм²: 1, 6 — 1; 2, 5 — 2; 3, 4 — 3.

Fig. 6. Effect of internal stresses in nickel and nickel-boron coatings (1 – 3 — BSD 2 g/l; 4 – 6 — without BSD) of different thicknesses obtained at current densities: 1, 6 — 1 A/dm²; 2, 5 — 2 A/dm²; 3, 4 — 3 A/dm².

Введением стандартных серосодержащих добавок в электролиты с БСД можно снизить величину внутренних напряжений до нуля или даже изменить их знак [15].

Испытания на коррозионную стойкость покрытий проводили методом измерения их пористости при толщинах 3, 6, 9 мкм.

Чистые никелевые покрытия содержат большое количество пор и являются коррозионно-нестойкими. Балл коррозионной стойкости составляет 6 при толщине слоя 9 мкм, а площадь пор — 0,5 – 1,0 %.

По мере увеличения толщины покрытий пористость их в целом снижается, так как с увеличением толщины осадка происходит заращивание или перекрытие первоначально образовавшихся пор и практически нет сплошных пор до основания. Общая пористость поверхности покрытия уменьшается. Такая тенденция уменьшения пористости наблюдается при всех плотностях тока.

Известно, что БСД, вводимая в электролит никелирования, действует как поверхностно-активное вещество. Адсорбируясь на более энергетически активных центрах растущего покрытия и пассивируя их, добавка повышает поляризацию и скорость образования кристаллических зародышей, покрытие при этом получается более мелкокристаллическим и плотноупакованным.

Можно ожидать, что введение БСД будет уменьшать пористость покрытий никель – бор. И действительно, подобный эффект имеет место. При введении БСД пористость покрытий заметно снижается и при концентрации БСД свыше 0,5 г/л покрытия получаются практически беспористыми. Балл коррозионной стойкости стремится к 10, а площадь пор составляет менее 0,1 %.

Это можно объяснить также и тем, что с увеличением концентрации БСД в электролите содержание бора в покрытиях повышается, что приводит к переходу их структуры из кристаллической в аморфную.

Этот переход наиболее ощутим при содержании бора более 2 масс. %, когда поликристаллические покрытия имеют слоисто-столбчатую структуру; при появлении аморфной составляющей превращаются в покрытия со слоистой структурой с меньшей пористостью.

Поверхность покрытия становится более однородной, постоянной по составу, эквипотенциальной и вероятность электрохимической коррозии с увеличением концентрации бора в покрытии будет снижаться.

Таким образом, для получения покрытий никель – бор с пониженной микрошероховатостью

и повышенным блеском нужно формировать преимущественно аморфную структуру сплава при содержании бора свыше 4,3 масс. % и при необходимости, дополнительно вводить ПАВ блескообразователи. При этом внутренние напряжения растяжения в покрытии могут быть значительными и для получения менее напряженных покрытий их рабочая толщина не должна превышать 3 мкм. Для покрытий большей толщины потребуются введение специальных добавок ПАВ-блескообразователей, вызывающих компенсирующие напряжения сжатия.

Выводы

1. Установлено, что содержание бора в покрытиях никель – бор влияет на их состав, структуру и защитно-декоративные свойства.

2. Введение борсодержащей добавки в электролиты никелирования позволяет получать как кристаллические, так и аморфные покрытия никель – бор.

3. Установлено, что вводимая борсодержащая добавка $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ не является выравнивающей и блескообразующей добавкой и для получения блестящих выровненных покрытий требуется введение стандартных сильных блескообразователей.

4. Показано, что в присутствии борсодержащей добавки можно получить практически беспористые покрытия при содержании бора свыше 2 масс. %.

5. Введение бора в покрытие приводит к росту внутренних напряжений растяжения, которые увеличиваются с толщиной слоя, но уменьшаются с ростом плотности тока.

Литература

1. Schlesinger M., Paunovic M. Modern electroplating. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2010, 729 p.
2. Рогожин В.В. Использование покрытий Ni – В для замены драгоценных металлов на деталях радиоэлектроники. Гальванотехника и обработка поверхности, 2007, № 3, с. 22 – 26.
3. Рогожин В.В. Электрохимическое осаждение функциональных покрытий никель-бор. Н.Новгород: НГТУ, 2012, 112 с.
4. Lekka M., Offoiach R., Lanzutti A., Mughal M. Z., Fedrizzi L. Ni – B electrodeposits with low B content: Effect of DMAB concentration on the internal stresses and the electrochemical behaviour. Surface and Coatings Technology, 2018, v. 344, p. 190 – 196.
5. Рогожин В.В. Сравнение реакционной способности основных борсодержащих добавок, используемых

- при гальваническом осаждении покрытий никель-бор. Журнал прикладной химии, 2008, т. 81, № 4, с. 554 – 559.
6. Гаевская Т.В., Новотворцев И.Г., Цыбульская Л.С. Электрохимическое осаждение пленок никель – бор. Журнал прикладной химии, 1995, т. 68, вып. 4, с. 587 – 592.
 7. Грибанова Ю.Н., Рогожин В.В., Флеров В.Н. Гальваническое осаждение покрытий никель-бор из электролитов с добавкой ДГБН. Гальванотехника и обработка поверхности, 2000, т. 4, № 4, с. 22 – 27.
 8. Грилихес С.Я. Электролитические и химические покрытия. Л.: Химия, 1990, 288 с.
 9. Барони Е.Е. Анализ бора и его неорганических соединений. М.: Атомиздат, 1965, 268 с.
 10. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. М.: Техносфера, 2006, 220 с.
 11. Лайнер В.И. Защитные покрытия металлов. М.: Металлургия, 1974, 559 с.
 12. Свиридов В.В., Гаевская Т.В., Цыбульская Л.С., Новотворцев И.Г. Свойства пленок никель-бор, полученных химическим и электрохимическим способами. Гальванотехника и обработка поверхности, 1994, т. 3, № 1, с. 24 – 28.
 13. Звягинцева А.В., Фаличева А.И. Физико-механические свойства никелевых покрытий легированных бором. Гальванотехника и обработка поверхности, 1997, т. 5, № 2, с. 24 – 31.
 14. Рогожин В.В. Особенности катодного осаждения никель-борных покрытий из сернокислого электролита с добавками полиэдрических боратов. Журнал прикладной химии, 2008, т. 81, вып. 5, с. 757 – 760.
 15. Садаков Г.А. Технология гальванопластики. М.: Машиностроение, 1979, 160 с.
- при гальваническом осаждении покрытий никель-бор. Comparison of the reactivity of the main boron-containing additives used in galvanic deposition of Nickel-boron coatings]. *Zhurnal Prikladnoy Khimii — Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, vol. 81, no. 4. pp. 592 – 596.
6. Gaevskaya T.V., Novotortseva I.G., Tsybul'skaya L.S. Elektrokhimicheskoye osazhdeniye plenki nikel'-bor [Electrochemical film deposition of nickel-boron]. *Zhurnal Prikladnoy Khimii — Russian Journal of Applied Chemistry*, 1995, vol. 68, no.4, pp. 587 – 592.
 7. Griбанova Yu.N., Rogozhin V.V., Flerov V.N. Gal'vanicheskoye osazhdeniye pokrytiy nikel'-bor iz elektrolita s dobavkoy DGBN [Galvanic deposition of coatings Nickel-boron from the electrolyte with additive DGBN]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti — Electroplating & Surface Treatment (in Rus)*, 2000, vol. 4, no. 4, p. 22 – 27.
 8. Griliches S.Ya. *Elektroliticheskiye i khimicheskkiye pokrytiya* [Electrolytic and chemical coatings]. Leningrad, Khimiya Publ., 1990, 288 p.
 9. Baroni E.E. *Analiz bora i yego neorganicheskikh soyedineniy* [Analysis of boron and its inorganic compounds]. Moscow, Atomizdat Publ., 1965, 268 p.
 10. Gamburg Yu.D. *Gal'vanicheskoye pokrytiye. Rukovodstvo po primeneniyu* [Galvanic coating. Application guide]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2006, 220 p.
 11. Liner V.I. *Zashchitnyye pokrytiya metallov* [Protective coatings of metals]. Moscow, Metallurgiya, 1974, 559 p.
 12. Sviridov V.V., Gaevskaya T.V., Tsybul'skaya L.S., Novotortseva I.G. *Svoystva plenok nikelya-bora, poluchennykh khimicheskimi i elektrokhimicheskimi sposobami* [Properties of films of nickel-boron, obtained by chemical and electrochemical ways]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti — Electroplating & Surface Treatment (in Rus)*, 1994, vol. 3, no. 1, pp. 24 – 28.
 13. Zvyagintseva A.V., Palicheva A. I. *Fiziko-mekhanicheskiye svoystva nikel'evykh pokrytiy, legirovannykh borom* [Physico-mechanical properties of the Nickel coatings doped with boron]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti — Electroplating & Surface Treatment (in Rus)*, 1997, vol. 5, no. 2, pp. 24 – 31.
 14. Rogozhin V.V. *Osobennosti katodnogo osazhdeniya nikel'-bornykh pokrytiy sernokislogo elektrolita s dobavkami poliedricheskikh boratov* [Features of cathodic deposition of Nickel-boron coatings of sulfuric acid electrolyte with additives of polyhedral borates]. *Zhurnal Prikladnoy Khimii — Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, vol. 81, no. 5, pp. 792 – 795.
 15. Sadakov G.A. *Tekhnologiya elektroformovaniya. Spravochnik* [Electroforming Technology. Reference book]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1979, 160 p.
- Статья поступила в редакцию — 26.07.2019 г.
после доработки — 3.09.2019 г.
принята к публикации — 4.09.2019 г.

Ананьева Елена Юрьевна — Нижегородский государственный технический университет (НГТУ) (603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24), кандидат технических наук, специалист в области гальванических покрытий. E-mail: ananieva.elena@yandex.ru.

Рогожин Вячеслав Вячеславович — Нижегородский государственный технический университет (НГТУ) (603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24), доктор технических наук, профессор, специалист в области гальванических покрытий. E-mail: tesma@mts-nn.ru.

Михаленко Михаил Григорьевич — Нижегородского государственного технического университета (НГТУ) (603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24), доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, специалист в области гальванических покрытий, химических источников тока.

Москвичев Александр Николаевич — Институт проблем машиностроения РАН — филиал ФГБНУ “Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН” (ИПМ РАН) (603024, Нижний Новгород, ул. Белинского, д.85), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, заместитель директора по науке, специалист в области гальванических покрытий.

Influence of composition and structure of nickel-boron coatings on their protective and decorative properties

Ye. Yu. Ananyeva, V. V. Rogozhin, M. G. Mikhlenko, A. N. Moskvichev

In the present work, the influence of the composition and structure of the Nickel-boron coating on its protective and decorative properties is studied. These coatings were obtained by introducing a polyhedral additive $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ into standard Nickel electrolytes. It is shown that the mode of electrolysis and concentration of boron-containing additives determine the content of boron in the alloy and the structure of the coating, and, consequently, its protective, decorative and functional properties. It is established that the introduction of boron additives in Nickel electrolytes allows to obtain both crystalline (up to 1.1 % boron) and amorphous (over 4.3 % boron) Nickel-boron coatings. As the amorphousness increases, the micro roughness of the coating decreases slightly and the degree of gloss increases, and with a boron content of more than 2 %, practically non-porous coatings can be obtained. However, boron-containing additive input $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ is not an effective leveling and brightening additives and to obtain a shiny aligned coatings requires the introduction of a standard strong bishopapostles. In addition, the introduction of boron into the coating leads to an increase in the magnitude of the internal tensile stresses, which increase with the thickness of the layer, but decrease with increasing current density.

Key words: electrodeposition, nickel-boron coatings, sodium borohydride, composition, structure, alloy amorphization, protective and decorative properties.

Ananieva Elena — Nizhniy Novgorod State Technical University (NSTU, 603950 Nizhniy Novgorod, ul. Minina, 24), PhD (Eng), department of Technology of electrochemical production and chemistry of organic substances, candidate of technical sciences, senior lecturer, specialist in the field of electroplating. E-mail: ananieva.elena@yandex.ru.

Rogozhin Vyacheslav — Nizhniy Novgorod State Technical University (NSTU, 603950 Nizhniy Novgorod, ul. Minina, 24), Dr. Sci. (Eng), professor, department of Technology of electrochemical production and chemistry of organic substances, specialist in the field of electroplating. E-mail: tesma@mts-nn.ru.

Mikhlenko Mikhail — Nizhniy Novgorod State Technical University (NSTU, 603950 Nizhniy Novgorod, ul. Minina, 24), Dr. Sci. (Eng), professor, full member of Academy of engineering sciences, head of department of Technology of electrochemical production and chemistry of organic substances, specialist in the field of electroplating, chemical current sources.

Moskvichev Alexander — Institute of problems of mechanical engineering RAS — branch of Institute of Applied Physics of RAS (IPM RAS, 603024, Nizhniy Novgorod, Belinskogo ul., 85), PhD (Eng), senior researcher, deputy director for science, specialist in the field of electroplating.