

ТЕРМОЗАЩИТНАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ И НИКЕЛЬ-БОРНЫХ ПОКРЫТИЙ

С. С. ПЕРЕВОЗНИКОВ¹⁾, Е. В. МАКОВСКАЯ²⁾,
Л. С. ЦЫБУЛЬСКАЯ¹⁾, В. С. ШЕНДЮКОВ¹⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Исследована термозащитная способность электрохимически осажденных покрытий Ni и Ni – В в целях их потенциального применения в производстве подфиллерных холодильников ламельного типа. Установлено, что все изученные покрытия на основе никеля сохраняют термическую стабильность при прогреве в воздушной атмосфере в диапазоне температур от 500 до 700 °С. При более высокой температуре прогрева (800 °С) происходит окисление покрытий (в наибольшей степени никелевого) с образованием оксидного слоя толщиной до 7–8 мкм, основным продуктом окисления является $\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}$. Показано, что наиболее высокую термическую стабильность проявляет покрытие Ni – В, содержащее 4,5 ат. % бора, из-за формирования на его поверхности при прогреве тонкой сплошной пленки бората никеля ($\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$), которая препятствует контакту кислорода воздуха с поверхностью и, соответственно, образованию смешанных оксидов меди и никеля, являющихся следствием термической нестабильности никелевых покрытий при прогреве.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение; покрытие никель – бор; состав; структура после прогрева; термическая стойкость.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь.

Образец цитирования:

Перевозников СС, Маковская ЕВ, Цыбульская ЛС, Шендюков ВС. Термозащитная способность электрохимически осажденных никелевых и никель-борных покрытий. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2022; 2:52–63.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-52-63>

For citation:

Perevoznikov SS, Makovskaya EV, Tsybul'skaya LS, Shend'yukov VS. Thermal protective ability of electrochemically deposited nickel and nickel – boron coatings. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2022;2:52–63. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-52-63>

Авторы:

Сергей Сергеевич Перевозников – научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Екатерина Владимировна Маковская – студентка химического факультета. Научный руководитель – С. С. Перевозников.

Людмила Сергеевна Цыбульская – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Владислав Сергеевич Шендюков – научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Authors:

Sergey S. Perevoznikov, researcher at the laboratory of thin film chemistry.

perevoznikovs@yandex.ru

Ekaterina V. Makovskaya, student at the faculty of chemistry.

Ludmila S. Tsybul'skaya, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin film chemistry.

tsybul@bsu.by

Vladislav S. Shend'yukov, researcher at the laboratory of thin film chemistry.

schendi@mail.ru

THERMAL PROTECTIVE ABILITY OF ELECTROCHEMICALLY
DEPOSITED NICKEL AND NICKEL – BORON COATINGSS. S. PEREVOZNIKOV^a, E. V. MAKOVSKAYA^b, L. S. TSYBULSKAYA^a, V. S. SHENDYUKOV^a^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: S. S. Perevovnikov (perevovnikovs@yandex.ru)

The thermal protective ability of electrochemically deposited Ni and Ni – B coatings was investigated with the aim of their potential application in the production of lamella-type under-die coolers. It has been established that all studied nickel-based coatings retain thermal stability when heated in an air atmosphere in the temperature range from 500 to 700 °C. At a higher annealing temperature (800 °C), the coatings are oxidised (to the greatest extent the nickel coating) with the formation of an oxide layer up to 7–8 µm thick, the main product of oxidation is $\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}$. It is shown that the Ni – B coating with a boron content of 4.5 at. % exhibits the highest thermal stability due to the formation of a film of nickel borate ($\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$) on its surface during annealing. A thin continuous film of borate prevents the contact of atmospheric oxygen with the surface and, accordingly, the formation of mixed oxides of copper and nickel, which are a consequence of the thermal instability of nickel coatings during annealing.

Keywords: electrochemical deposition; nickel – boron coating; composition; structure after annealing; heat resistance.

Acknowledgements. The work was carried with the financial support of the Ministry of Education of the Republic of Belarus.

Введение

Благодаря высокой теплопроводности, лишь немного уступающей теплопроводности серебра, медь находит широкое применение в качестве материала радиаторов для различных систем охлаждения. В частности, медные радиаторы используются в производстве стекловолокна. Расплавленная стекломасса продавливается через фильеры и для быстрого охлаждения пропускается через медные подфильерные холодильники ламельного типа. При получении волокон из электроизоляционного стекла типа Е, составляющего более 90 % всего получаемого стекловолокна, температура стекломассы в фильерном питателе варьируется от 1190 до 1250 °C. Охлаждение волокон, выходящих из фильер, должно осуществляться со скоростью не менее 1500°C/с. Тепловая нагрузка на медные подфильерные холодильники так высока, что их окисление и разрушение происходят в течение 4–6 ч. Для продления срока службы радиаторов на них наносят термостойкие защитные покрытия. Однако термостойкие краски и эмали не подходят для этих целей, так как они значительно ухудшают теплопередачу и эффективность работы холодильников. В качестве теплопроводных защитных покрытий широко используют металлические суперсплавы на основе никеля [1]. Их наносят на медные холодильники методом диффузионного насыщения поверхностных слоев порошковыми материалами. Данный метод требует высоких температур (около 980 °C), при которых на поверхности образуются стойкие к окислению фазы Ni_3Al и Ni_2Al_3 . Возможно нанесение никелевого покрытия на подфильерные холодильники гальваническим способом, но в этом случае покрытие обладает гораздо меньшей термостойкостью. Допирование никелевого покрытия бором приводит к изменению его структуры, повышению микротвердости, износостойкости и коррозионной стойкости, а также к снижению окисления на воздухе при хранении и эксплуатации [2–8].

Цель данной работы состояла в исследовании термостойкости покрытий Ni и Ni – B, полученных методом электрохимического осаждения на медной подложке.

Методика эксперимента

Для исследования в качестве подложки использовали образцы медной фольги размером 30 × 30 мм, толщиной 40 мкм, которые перед осаждением покрытий тщательно обезжировали в растворе состава: $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 10 г/л, Na_2CO_3 – 25 г/л, синтанол ОС-20 – 1 г/л. Обезжиривание проводили с использованием ультразвуковой ванны Bandelin Sonorex (Bandelin Electronic, Германия). Температура раствора составляла (50 ± 2) °C, длительность обработки – 5 мин. Далее с поверхности фольги удаляли оксидную пленку с помощью раствора состава: NH_4NO_3 – 350 г/л, H_3PO_4 – 1300 г/л. Травление выполняли при комнатной температуре в течение 1 мин. Осаждение никелевого покрытия осуществляли из электролита состава: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 180 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 36 г/л, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 129 г/л, H_3BO_3 – 30 г/л, сахаринат

натрия – 1 г/л (рН $4,5 \pm 0,2$). Для получения покрытий Ni – В в раствор никелирования вводили декагидро-клозо-декаборат натрия или морфолин-боран в концентрациях 0,1 и 0,4 г/л. Катодная плотность тока составляла 2 А/дм², температура осаждения – (35 ± 1) °С. Перемешивание электролита и поддержание постоянной температуры осуществляли с помощью магнитной мешалки IKA C-MAG HS 7 (IKA-Werke, Германия). Толщину покрытий определяли гравиметрическим методом. Для всех образцов она составляла (25 ± 3) мкм. Содержание бора в покрытии определяли методом потенциометрического титрования по количеству образующей в ходе анализа маннитоборной кислоты [9]. Термический анализ проводили в диапазоне температур 25–850 °С на отделенных от подложки покрытиях с использованием синхронного термического анализатора STA 449 Jupiter (Netzsch, Германия). Скорость нагрева образцов на воздухе составляла 10 °С/мин. Рентгеноструктурное исследование выполняли с помощью рентгеновского дифрактометра Empyrean (PANalytical, Нидерланды) с использованием излучения CuK_α (Ni-фильтр). Прогрев образцов с покрытием осуществляли на воздухе с применением электропечи SNOL 3000/600 (Umega, Литва) в течение 6–24 ч. Точность поддержания температуры печи составляла ± 1 °С. Электронно-микроскопическое исследование проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1455 (Carl Zeiss, Германия), снабженного приставкой для элементного микроанализа.

Результаты и их обсуждение

Для установления процессов, протекающих при нахождении покрытий Ni и Ni – В при повышенных температурах в воздушной среде, был проведен термический анализ. Из рис. 1 видно, что для никелевого покрытия экзотермический пик на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии наблюдается при температуре 530 °С (см. рис. 1, кривая 1). Он совпадает с началом увеличения массы образца (см. рис. 1, кривая 2) и свидетельствует о протекании окислительных процессов с участием кислорода воздуха.

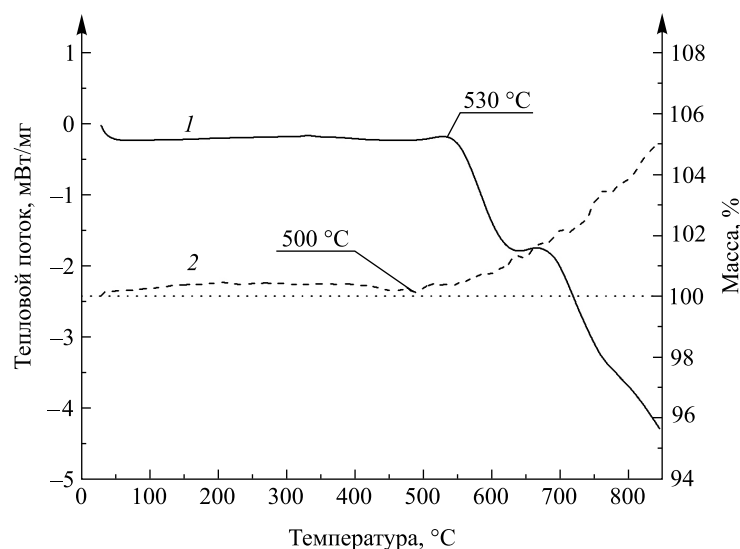


Рис. 1. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (1) и термогравиметрии (2), полученные для никелевого покрытия

Fig. 1. Curves of differential scanning calorimetry (1) and thermogravimetry (2), obtained for nickel coating

При прогреве покрытий Ni – В, полученных из электролита никелирования, содержащего 0,1 г/л морфолин-борана (концентрация бора в покрытии 1,5 ат. %), на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии также наблюдается небольшой экзотермический пик при 422 °С, который не сопровождается изменением массы образца (рис. 2). Ранее было показано [2; 8], что при данной температуре происходит разрушение метастабильного твердого раствора бора в никеле с выделением фазы бориды никеля (Ni_3B). Как и в случае никелевого покрытия, масса покрытия Ni – В начинает увеличиваться при температуре более 500 °С, что также сопровождается экзотермическими пиками на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии.

Повышение концентрации морфолин-борана в электролите до 0,4 г/л и содержания бора в покрытии до 2,9 ат. % приводит к росту интенсивности экзотермического пика, что связано с увеличением количества выделяющейся фазы бориды никеля (рис. 3). Также происходит смещение положения пика до 380 °С, что, по-видимому, обусловлено облегчением процесса разложения метастабильного твердого раствора бора в никеле при повышении содержания бора. Окислительные процессы, сопровождающиеся увеличением массы образца, в данном случае начинаются при меньшей температуре (около 475 °С).

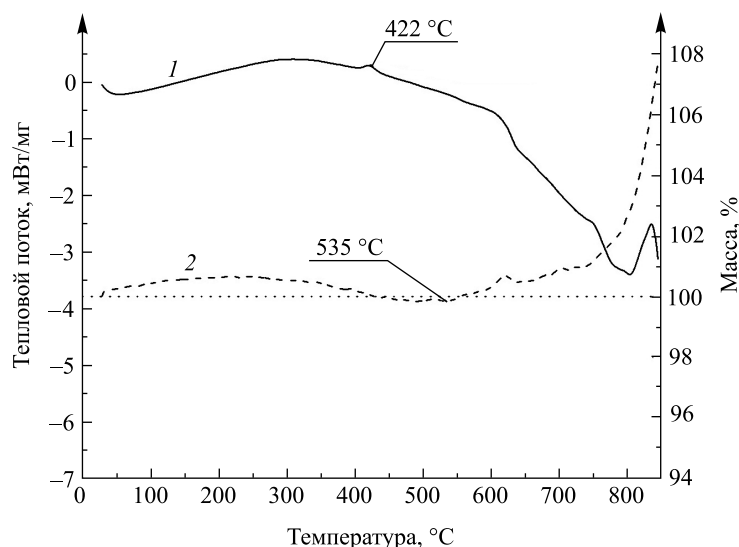


Рис. 2. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (1) и термогравиметрии (2), полученные для покрытия никель – бор, осажденного из электролита, содержащего 0,1 г/л морфолин-борана
Fig. 2. Curves of differential scanning calorimetry (1) and thermogravimetry (2), obtained for nickel – boron coating deposited from electrolyte containing 0.1 g/L of morpholine-borane

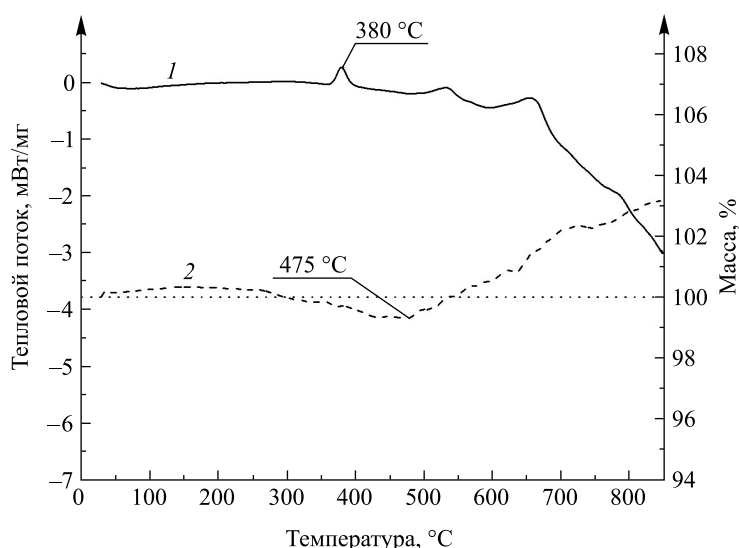


Рис. 3. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (1) и термогравиметрии (2), полученные для покрытия никель – бор, осажденного из электролита, содержащего 0,4 г/л морфолин-борана
Fig. 3. Curves of differential scanning calorimetry (1) and thermogravimetry (2), obtained for nickel – boron coating deposited from electrolyte containing 0.4 g/L of morpholine-borane

Термограмма покрытия Ni – В, содержащего 3,3 ат. % бора и полученного из электролита с 0,1 г/л декагидро-κлозо-декабората натрия (рис. 4), практически идентична термограмме, приведенной на рис. 3, однако температура начала окисления покрытия составляет 502 °С (см. рис. 4).

Увеличение концентрации декагидро-κлозо-декабората натрия до 0,4 г/л приводит к существенному росту интенсивности экзотермического пика разложения твердого раствора и сдвигу его максимума до 360 °С, что объясняется повышением содержания бора до 4,5 ат. % (рис. 5). При этом форма экзотермического пика, обусловленного окислением покрытия, принимает сложный характер, что может свидетельствовать о многоступенчатом механизме процесса окисления.

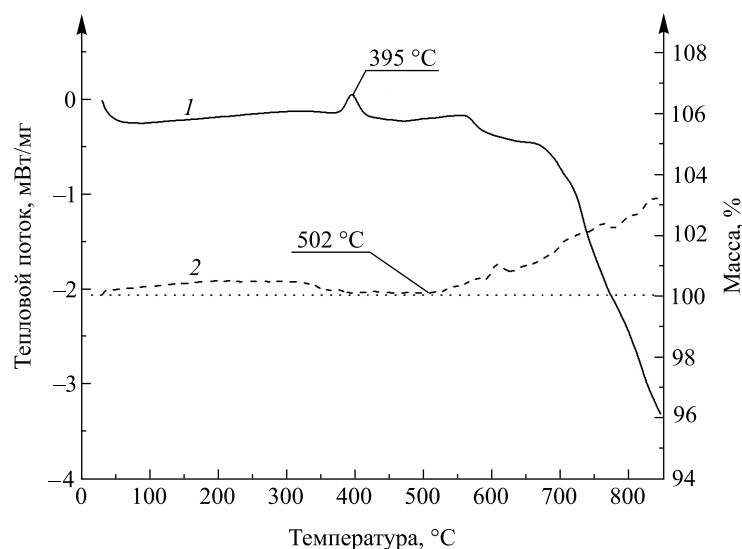


Рис. 4. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (1) и термогравиметрии (2), полученные для покрытия никель – бор, осажденного из электролита, содержащего 0,1 г/л декагидро-клозо-декабората натрия
Fig. 4. Curves of differential scanning calorimetry (1) and thermogravimetry (2), obtained for nickel – boron coating deposited from electrolyte containing 0.1 g/L of sodium decahydro-*closo*-decaborate

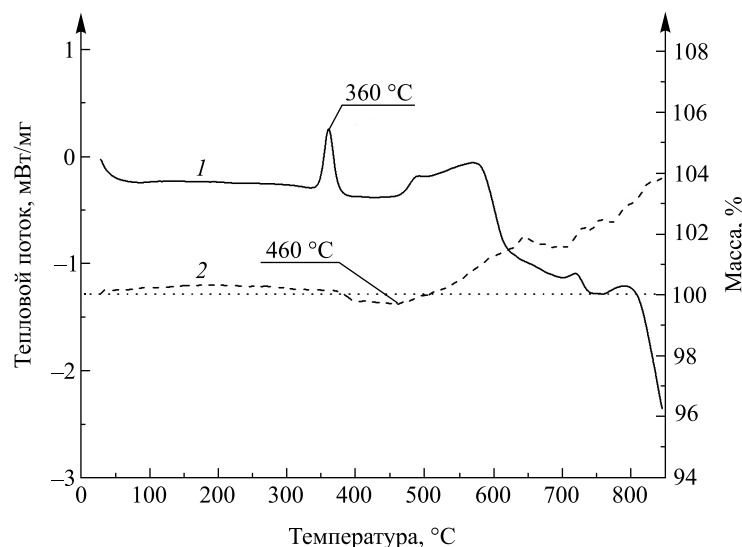


Рис. 5. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (1) и термогравиметрии (2), полученные для покрытия никель – бор, осажденного из электролита, содержащего 0,4 г/л декагидро-клозо-декабората натрия
Fig. 5. Curves of differential scanning calorimetry (1) and thermogravimetry (2), obtained for nickel – boron coating deposited from electrolyte containing 0.4 g/L of sodium decahydro-*closo*-decaborate

Склонность к окислению покрытий при различных температурах была исследована с использованием гравиметрического метода. Образцы свежесоздаваемых покрытий прогревали при выбранной температуре в течение 6 ч и определяли изменение массы после прогрева. Для этого образцы помещали в керамические тигли и взвешивали до и после прогрева во избежание ошибки измерения из-за осыпания продуктов окисления с поверхности образцов. Как видно из рис. 6, прирост массы после прогрева при температурах 500, 600 и 700 °C для всех покрытий крайне мал, что говорит о низкой скорости реакции окисления. При температуре прогрева 800 °C процесс окисления интенсифицируется, причем в большей степени для никелевого покрытия. В случае прогрева при 900 °C происходит дальнейшее увеличение скорости окислительных процессов. Большие значения прироста массы также имеют покрытия Ni – B,

осажденные из электролита, содержащего морфолин-боран (см. рис. 6, кривые 2, 3), в то время как прирост массы покрытий Ni – В, полученных из электролита, содержащего декагидро-*клозо*-декаборат натрия, остается на стабильно низком уровне даже при 900 °С (см. рис. 6, кривые 4, 5). При 1000 °С происходит разрушение всех образцов с покрытиями, что не позволяет определить их прирост массы.

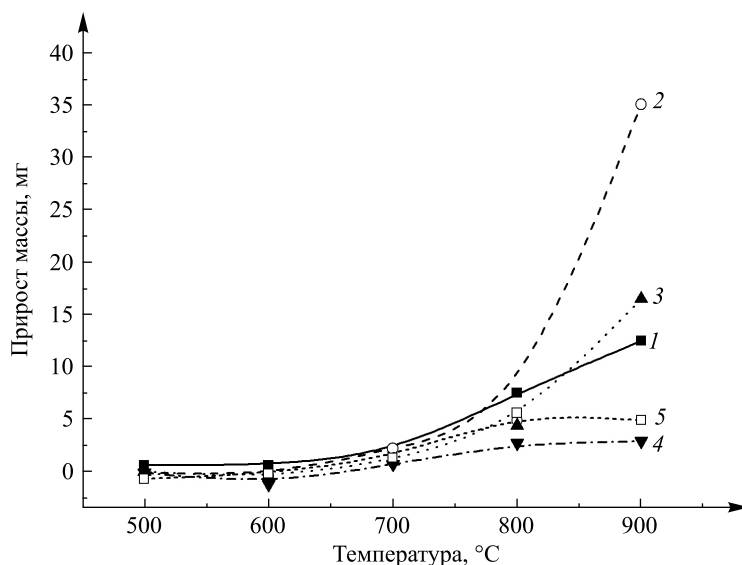
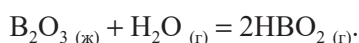


Рис. 6. Зависимость прироста массы никелевого покрытия (1) и покрытий никель – бор, осажденных из электролита, содержащего 0,1 г/л (2) и 0,4 г/л (3) морфолин-борана, 0,1 г/л (4) и 0,4 г/л (5) декагидро-*клозо*-декабората натрия, от температуры прогрева (продолжительность прогрева 6 ч)

Fig. 6. Effect of annealing temperature on weight gain of nickel coating (1) and nickel – boron coatings deposited from electrolyte containing 0.1 g/L (2) and 0.4 g/L (3) of morpholine-borane, 0.1 g/L (4) and 0.4 g/L (5) of sodium decahydro-*closo*-decaborate (annealing time 6 h)

Для исследования кинетических зависимостей процессов окисления покрытий Ni и Ni – В была выбрана температура 800 °С. Образцы помещали в керамические тигли, взвешивали, прогревали при 800 °С в течение 6 ч, затем повторно взвешивали. После определения прироста или убыли массы покрытий производили дальнейший прогрев образцов в течение 6 ч. Как видно из рис. 7, в течение первых 6 ч прогрева происходит резкий рост массы покрытий, затем увеличение массы замедляется и имеет линейную зависимость от времени. С помощью линейной аппроксимации полученных данных были определены средние скорости прироста массы покрытий. Из представленных в таблице результатов видно, что скорость прироста массы в процессе прогрева при 800 °С является максимальной для никелевого покрытия и далее уменьшается с увеличением содержания бора в покрытии Ni – В. Сложная зависимость изменения массы при прогреве наблюдается для покрытия Ni – В, содержащего 4,5 ат. % бора и осажденного из электролита с 0,4 г/л декагидро-*клозо*-декабората натрия (см. рис. 7, кривая 4). После первых 6 ч прогрева масса образца увеличилась больше, чем масса других покрытий, за исключением чистого никеля. Однако при дальнейшем прогреве масса образца начинала стремительно уменьшаться, и подобная тенденция сохранялась вплоть до 24 ч прогрева. Это не позволило рассчитать среднюю скорость увеличения массы покрытия при прогреве.

На поверхности покрытия Ni – В с содержанием бора 4,5 ат. % после первых 6 ч прогрева наблюдаются капельки прозрачной стеклообразной массы. Первоначальный быстрый прирост массы образца может быть связан с интенсивным окислением бора, которое бурно протекает уже при 630 °С с образованием оксида бора (B_2O_3), используемого в качестве флюса при высокотемпературной пайке. Данный оксид предохраняет поверхность металлов от окисления, растекаясь по ней при температуре выше 580 °С [10]. Однако упругость паров оксида бора довольно высока, и он интенсивно испаряется при 800 °С [11, с. 56], особенно в присутствии паров воды, так как при этом протекает реакция



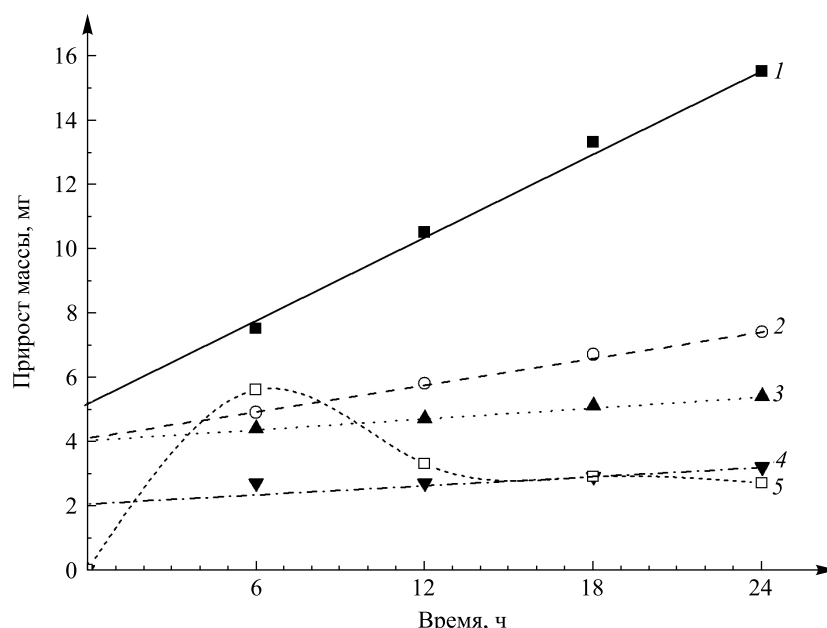


Рис. 7. Зависимость прироста массы никелевого покрытия (1) и покрытий никель – бор, осажденных из электролита, содержащего 0,1 г/л (2) и 0,4 г/л (3) морфолин-борана, 0,1 г/л (4) и 0,4 г/л (5) декагидро-клозо-декабората натрия, от продолжительности прогрева (температура прогрева 800 °С)

Fig. 7. Effect of annealing time on weight gain of nickel coating (1) and nickel – boron coatings deposited from electrolyte containing 0.1 g/L (2) and 0.4 g/L (3) of morpholine-borane, 0.1 g/L (4) and 0.4 g/L (5) of sodium decahydro-closo-decaborate (annealing temperature 800 °C)

Скорость прироста массы покрытий в процессе прогрева при 800 °С

Rate of weight gain of coatings during annealing at 800 °C

Состав покрытия	Содержание бора, ат. %	Вид борсодержащей добавки	Концентрация борсодержащей добавки	Скорость прироста массы, мг/ч
Ni	—	—	—	0,45
Ni – B	1,5	МБ	0,1	0,14
Ni – B	2,9	МБ	0,4	0,06
Ni – B	3,3	ДГКДБ	0,1	0,04
Ni – B	4,5	ДГКДБ	0,4	—

Примечание. МБ – морфолин-боран; ДГКДБ – декагидро-клозо-декаборат натрия.

Интенсивное испарение оксида бора, образовавшегося при окислении бора на поверхности покрытия, может являться причиной уменьшения массы образца при последующем прогреве. При постоянных площади поверхности покрытия, температуре и составе газовой среды скорость испарения оксида бора остается неизменной, в то время как содержание бора в покрытии постепенно уменьшается за счет постоянно протекающего процесса окисления, и скорость его диффузии из глубоких слоев к поверхности снижается. В какой-то момент эти скорости сравниваются, а затем скорость испарения оксида бора станет выше, и масса образца начнет уменьшаться. По-видимому, перераспределение скоростей процессов окисления и испарения наблюдается в первые 6 ч прогрева, затем масса покрытия уменьшается.

Отсутствие подобных зависимостей для покрытий с более низким содержанием бора может быть связано с тем, что для образования сплошной пленки оксида легкоокисляющегося компонента сплава, эффективно защищающей поверхность от окисления, необходимо превышение пороговой концентрации, только тогда возможно протекание избирательного окисления. В противном случае образуется островковая пленка, не являющаяся надежной защитой, и происходит окисление обоих компонентов

сплава. На основе полученных данных можно заключить, что для покрытий Ni – В такая концентрация бора находится в диапазоне 3,3–4,5 ат. %. Для подтверждения сделанных выводов было проведено исследование продуктов окисления покрытий.

Рентгенофазовый анализ покрытий после прогрева при 800 °С в течение 24 ч выявил формирование на никелевом покрытии низкотемпературной фазы NiO, имеющей кубическую структуру типа NaCl (рис. 8). Однако положения дифракционных максимумов сдвинуты в сторону меньших углов по сравнению с табличными значениями для оксида никеля [12, р. 47] и практически соответствуют соединению $\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}$, представляющему собой насыщенный твердый раствор оксида меди в оксиде никеля¹. При этом положения рефлексов гранецентрированной никелевой решетки также ниже табличных значений [12, р. 13], что указывает на формирование твердого раствора меди в никеле. Таким образом, при прогреве никелевого покрытия при 800 °С происходят диффузия атомов меди из подложки в покрытие и окисление меди и никеля с образованием смешанного оксида. Рефлексы никеля имеют низкую интенсивность, что говорит о значительной толщине образующегося оксидного слоя. Это подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), согласно которым толщина слоя продуктов окисления составляет 7–8 мкм (см. рис. 8, вставка).

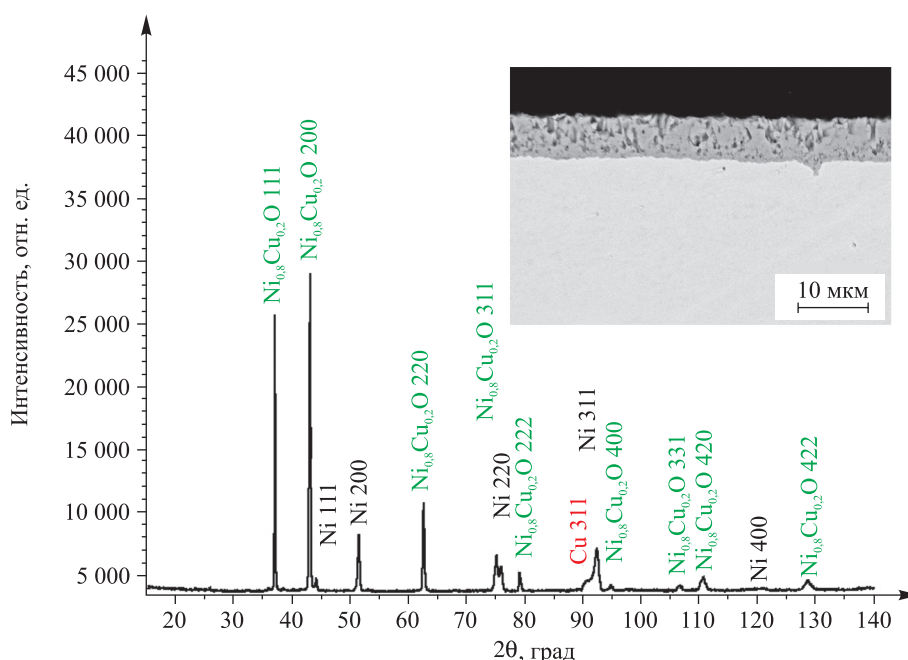


Рис. 8. Фрагмент дифрактограммы никелевого покрытия после прогрева при 800 °С.
СЭМ-изображение поперечного шлифа покрытия (вставка)

Fig. 8. Fragment of the diffraction pattern of the nickel coating after annealing at 800 °C.
SEM image of the cross section of the coating (insert)

Исследование структуры покрытий Ni – В, осажденных из электролита, содержащего морфолин-боран, показало, что на них также формируется фаза смешанного оксида $\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}$. Однако на дифрактограмме, помимо этого, наблюдаются слабые рефлексы фазы CuO^2 , что говорит об интенсивной диффузии меди через никелевое покрытие и ее окислении на поверхности кислородом воздуха. В то же время интенсивность рефлексов никеля несколько выше, чем интенсивность рефлексов никелевого покрытия, что может свидетельствовать о более тонком оксидном слое на поверхности (рис. 9, а). По данным СЭМ толщина окисленного слоя составляет около 3 мкм (см. рис. 9, а, вставка). Также можно отметить изменение текстуры никеля после рекристаллизации: наибольшую интенсивность приобретают рефлексы 220 и 311.

С увеличением содержания бора в покрытии до 2,9 ат. % дифракционная картина после прогрева не изменяется, но интенсивность рефлексов никеля возрастает, что говорит об уменьшении толщины оксидного слоя на поверхности (рис. 9, б). Это также подтверждается данными СЭМ, согласно которым толщина окисленного слоя составляет менее 2 мкм (см. рис. 9, б, вставка).

¹Карточка № 25-1078 в базе данных Powder Diffraction File.

²Карточка № 00-041-110 в базе данных Powder Diffraction File.

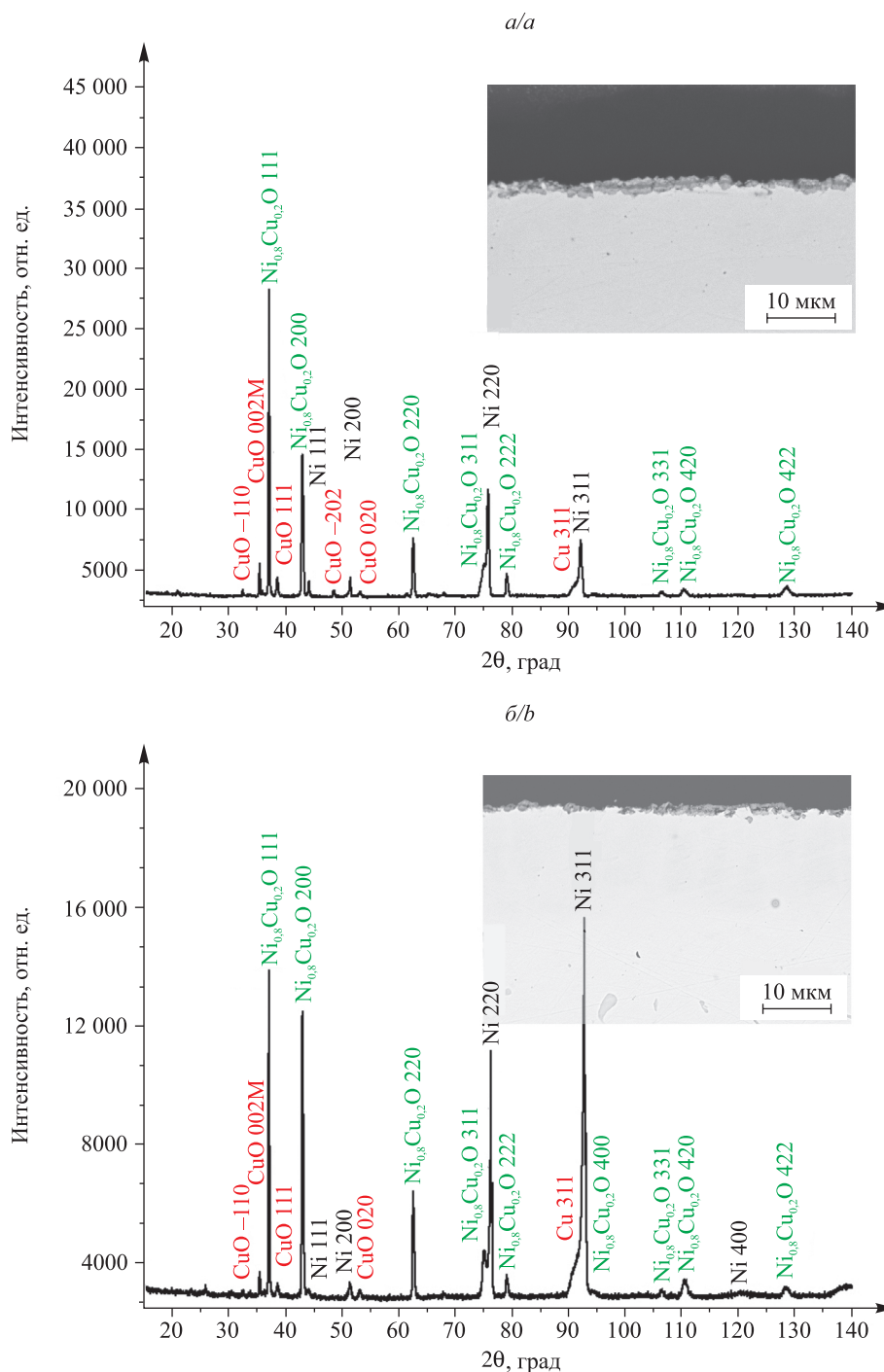


Рис. 9. Фрагменты дифрактограмм покрытий никель – бор, осажденных из электролита, содержащего 0,1 г/л (а) и 0,4 г/л (б) морфолин-борана, после прогрева при 800 °С.
СЭМ-изображения поперечных шлифов покрытий (вставки)

Fig. 9. Fragments of the diffraction patterns of nickel – boron coatings deposited from electrolytes containing 0.1 g/L (a) and 0.4 g/L (b) of morpholine-borane after annealing at 800 °C.
SEM images of the cross sections of the coatings (inserts)

На дифрактограмме прогретого покрытия $\text{Ni} - \text{B}$, полученного из электролита, содержащего 0,1 г/л декагидро-κлозо-декабората натрия (рис. 10, а), также фиксируются фазы смешанного оксида $\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}$ и никеля, соотношение интенсивностей которых близко к аналогичному соотношению для покрытия, полученного из электролита, содержащего 0,4 г/л морфолин-борана. Стоит отметить, что в данном случае перераспределения интенсивностей никелевых рефлексов не произошло, и для покрытия сохраняется текстура с преимущественным расположением кристаллитов параллельно кристаллографической

плоскости (111). Также отсутствуют рефлексы фазы CuO, что свидетельствует о замедлении диффузии меди через покрытие Ni – B. Однако в области углов 20–40° наблюдается большое количество рефлексов малой интенсивности, соответствующих борату никеля ($\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$) [13]. Данное соединение может образовываться при взаимодействии формирующихся в процессе окисления оксида никеля и оксида бора:

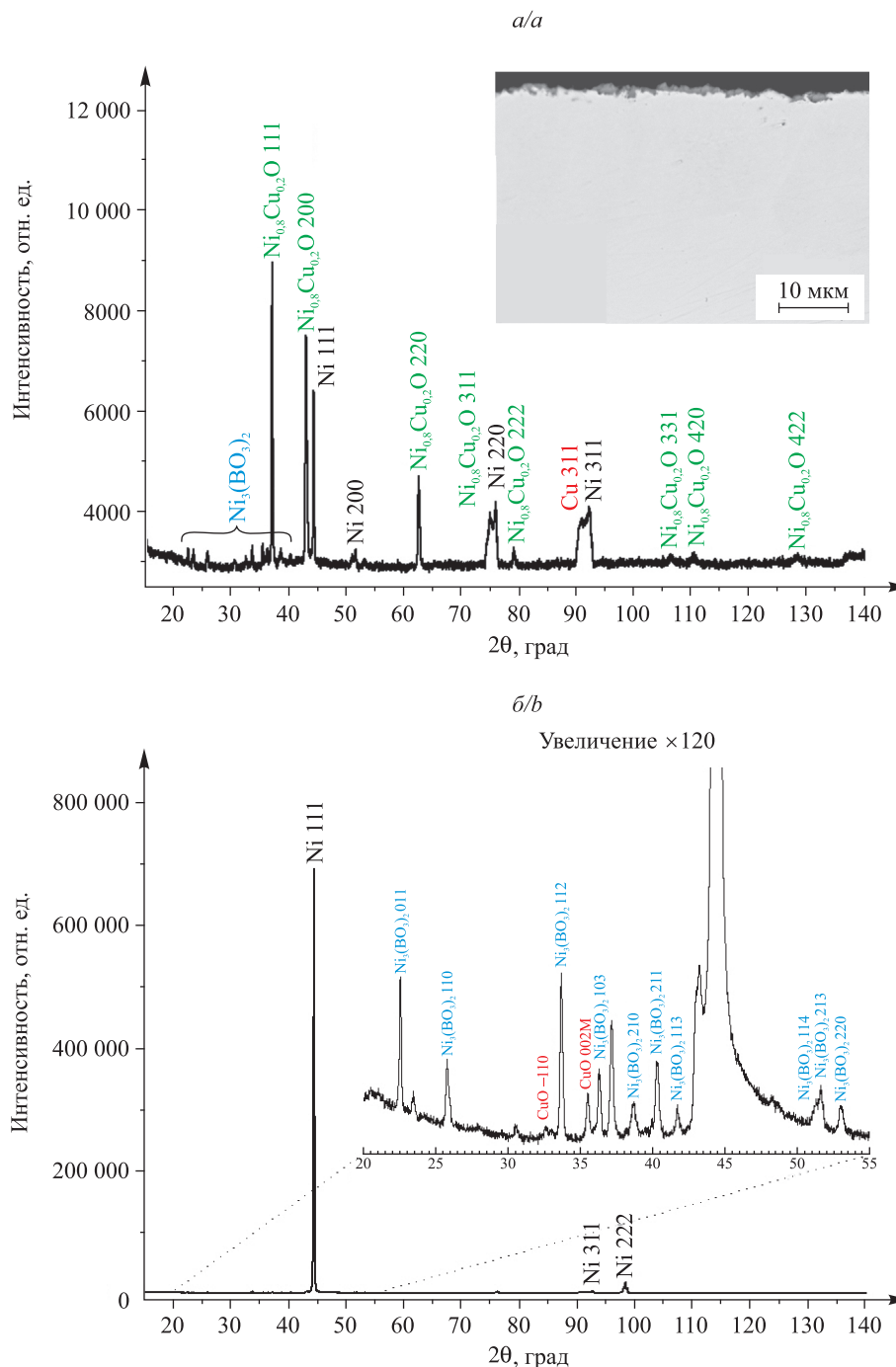
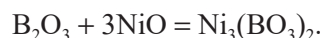


Рис. 10. Фрагменты дифрактограмм покрытий никель – бор, осажженных из электролита, содержащего 0,1 г/л (а) и 0,4 г/л (б) декагидро-κлозо-декабората натрия, после прогрева при 800 °С. СЭМ-изображение поперечного шлифа покрытия (вставка)

Fig. 10. Fragments of the diffraction patterns of nickel – boron coatings deposited from electrolytes containing 0.1 g/L (a) and 0.4 g/L (b) of sodium decahydro-κloso-decaborate after annealing at 800 °C. SEM image of the cross section of the coating (insert)

Наибольшие отличия наблюдаются для покрытия, осажденного из электролита, содержащего 0,4 г/л декагидро-κлозо-декабората натрия. На дифрактограмме подвергнутого прогреву образца регистрируется практически единственный рефлекс фазы никеля 111, что говорит о жесткой текстурированности покрытия после прогрева (рис. 10, б). Незначительное уширение рефлекса свидетельствует о формировании крупных кристаллитов никеля в процессе прогрева. Положение рефлексов соответствует табличным значениям, что указывает на отсутствие атомов примесных элементов (бора или меди) в кристаллической структуре. В то же время в малоугловой области зафиксировано большое количество рефлексов низкой интенсивности, соответствующих борату никеля. Образование бората никеля на поверхности объясняет термическую устойчивость покрытия, так как это соединение является тугоплавким и обладает высокой энергией кристаллической решетки, что обуславливает его высокую термодинамическую стабильность [14; 15]. Таким образом, испарение с поверхности покрытия жидкого оксида бора не влечет за собой развитие окислительных процессов на поверхности покрытия, так как основную защитную функцию выполняет борат никеля, а содержание бора в покрытии ~4,5 ат. % является достаточным для образования сплошной защитной боратной пленки.

По данным СЭМ продукты окисления покрытия Ni – В, осажденного из электролита с содержанием декагидро-κлозо-декабората натрия 0,4 г/л, практически отсутствуют.

На основании результатов проведенного исследования была изготовлена опытная партия подфиллерных холодильников ламельного типа, на которые методом электрохимического осаждения из электролита никелирования, содержащего 0,4 г/л декагидро-κлозо-декабората натрия, было нанесено покрытие Ni – В толщиной 20 мкм. Результаты испытаний на предприятии «Полоцк-Стекловолокно» показали перспективность и экономическую целесообразность использования подфиллерных холодильников с покрытием Ni – В, содержащим 4,5 ат. % бора, для производства стекловолокна типа Е. По работоспособности, длительности эксплуатации, качеству полученной продукции эти холодильники полностью соответствуют лучшим мировым аналогам.

Заключение

На медную подложку методом электрохимического осаждения нанесены покрытия Ni и Ni – В толщиной (25 ± 3) мкм, и исследованы продукты окисления поверхности после прогрева образцов в воздушной среде в течение 6–24 ч. Покрытия Ni – В содержали от 1,5 до 4,5 ат. % бора в зависимости от природы (декагидро-κлозо-декаборат натрия или морфолин-боран) и концентрации (0,1 или 0,4 г/л) вводимого в электролит никелирования борсодержащего соединения. Установлено, что окислительные процессы покрытий Ni и Ni – В начинают интенсивно протекать при температуре 800 °С и выше. Наибольшая толщина оксидного слоя (7–8 мкм) отмечена для никелевого покрытия. Основным продуктом окисления является смешанный оксид $Ni_{0,8}Cu_{0,2}O$ – твердый раствор оксида меди в оксиде никеля. Включение бора в покрытие и увеличение его концентрации приводит к уменьшению толщины оксидного слоя до 2–3 мкм. Для покрытия Ni – В, полученного в присутствии морфолин-борана, основным продуктом окисления остается $Ni_{0,8}Cu_{0,2}O$, также зафиксировано наличие небольшого количества фазы CuO, доля которой с ростом содержания бора от 1,5 до 2,9 ат. % уменьшается. Для покрытия Ni – В, полученного в присутствии декагидро-κлозо-декабората натрия и содержащего 3,3 ат. % бора, наряду с основной фазой $Ni_{0,8}Cu_{0,2}O$ обнаружено наличие фазы бората никеля. Увеличение содержания бора до 4,5 ат. % приводит к формированию тонкой сплошной пленки бората никеля, которая препятствует диффузии меди в никель при прогреве и обеспечивает надежную защиту от окисления поверхности. Результаты испытаний опытной партии подфиллерных холодильников ламельного типа с покрытием Ni – В (4,5 ат. % бора) показали их высокую эффективность в производстве стекловолокна и перспективность использования взамен импортных аналогов, выпускаемых в Великобритании, странах Евросоюза и Китае.

Библиографические ссылки

1. Симс ЧТ, Столофф НС, Хагель УК, редакторы. *Суперсплавы II: жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок*. Книга 2. Либеров ЮП, Цепелев АБ, переводчики; Шалин РЕ, редактор. Москва: Металлургия; 1995. 384 с.
2. Bekish YuN, Poznyak SK, Tsybulskaya LS, Gaevskaya TV. Electrodeposited Ni – B alloy coatings: structure, corrosion resistance and mechanical properties. *Electrochimica Acta*. 2010;55(7):2223–2231. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.11.069.
3. Krishnaveni K, Sankara Narayanan TSN, Seshadri SK. Electroless Ni – B coating: preparation and evaluation of hardness and wear resistance. *Surface and Coatings Technology*. 2005;190(1):115–121. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.01.038.
4. Li Hui, Li Hexing, Deng Jing-Fa. The crystallization process of ultrafine Ni – B amorphous alloy. *Materials Letters*. 2001; 50(1):41–46. DOI: 10.1016/S0167-577X(00)00410-9.

5. Oraon B, Majumdar G, Ghosh B. Improving hardness of electroless Ni – B coating using optimized deposition conditions and annealing. *Materials & Design*. 2008;29(7):1412–1418. DOI: 10.1016/j.matdes.2007.09.005.
6. Рогожин ВВ. Особенности катодного осаждения никель-борных покрытий из сернокислого электролита с добавками полиэдрических боратов. *Журнал прикладной химии*. 2008;81(5):757–760.
7. Звягинцева АВ. Взаимосвязь структуры и свойств гальванических никелевых покрытий, легированных бором, в изделиях электронной техники. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2007;15(1):16–22.
8. Витязь ПА, Кукареко ВА, Цыбульская ЛС, Бекиш ЮН, Гаевская ТВ. Структура и триботехнические свойства гальванических покрытий Ni – В и Co – В. *Трение и износ*. 2010;31(2):159–167.
9. Вальсюнене ЯИ, Норкус ПК. Определение бора в никелевых и кобальтовых покрытиях. *Труды Академии наук Литовской ССР. Серия Б. Химия, техника, физическая география*. 1972;1:93–96.
10. Хряпин ВЕ, Лакедемонский АВ. *Справочник паяльщика*. 4-е издание. Москва: Машиностроение; 1974. 328 с. (Серия справочников для мастеров и рабочих).
11. Рабинович ВА, Хавин ЗЯ. *Краткий химический справочник*. Ленинград: Химия; 1977. 376 с.
12. Swanson HE, Tatge E. *Standard X-ray diffraction powder patterns. National Bureau of Standards circular 539. Volume 1*. Washington: U. S. Government Printing Office; 1953. 104 p.
13. Pardo J, Martinez-Ripoll M, García-Blanco S. The crystal structure of nickel orthoborate, Ni₃(BO₃)₂. *Acta Crystallographica Section B*. 1974;30(1):37–40.
14. Слайдин ГЯ, редактор. *Бораты и боратные системы*. Рига: Зинатне; 1978. 148 с.
15. Некрасов ИЯ, Григорьев АП, Григорьева ТА, Бровкин АА, Диман ЕН, Новгородов ПГ и др. *Изучение высокотемпературных боратов*. Николаев АВ, редактор. Москва: Наука; 1970. 288 с.

References

1. Sims CT, Stoloff NS, Hagel WC, editors. *Superalloys II: high-temperature materials for aerospace and industrial power*. New York: John Wiley & Sons; 1987. XX, 615 p.
- Russian edition: Sims CT, Stoloff NS, Hagel WC, editors. *Supersplavy II: zharoprochnyye materialy dlya aerokosmicheskikh i promyshlennykh energoustroystov. Kniga 2*. Liberov YuP, Tsepelev AB, translators; Shalin RE, editor. Moscow: Metallurgiya; 1995. 384 p.
2. Bekish YuN, Poznyak SK, Tsybul'skaya LS, Gaevskaya TV. Electrodeposited Ni – B alloy coatings: structure, corrosion resistance and mechanical properties. *Electrochimica Acta*. 2010;55(7):2223–2231. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.11.069.
3. Krishnaveni K, Sankara Narayanan TSN, Seshadri SK. Electroless Ni – B coating: preparation and evaluation of hardness and wear resistance. *Surface and Coatings Technology*. 2005;190(1):115–121. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.01.038.
4. Li Hui, Li Hexing, Deng Jing-Fa. The crystallization process of ultrafine Ni – B amorphous alloy. *Materials Letters*. 2001; 50(1):41–46. DOI: 10.1016/S0167-577X(00)00410-9.
5. Oraon B, Majumdar G, Ghosh B. Improving hardness of electroless Ni – B coating using optimized deposition conditions and annealing. *Materials & Design*. 2008;29(7):1412–1418. DOI: 10.1016/j.matdes.2007.09.005.
6. Rogozhin VV. [Features of the cathodic deposition of nickel-boron coatings from sulfuric acid electrolyte with the addition of polyhedral borates]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2008;81(5):757–760. Russian.
7. Zvyagintseva AV. Effects of structure on the characteristics of nickel-boron coatings used in the manufacture of electronic devices. *Electroplating & Surface Treatment*. 2007;15(1):16–22. Russian.
8. Vityaz PA, Kukareko VA, Tsybul'skaya LS, Bekish YuN, Gaevskaya TV. Structure and tribological properties of galvanic Ni – B and Co – B coatings. *Friction and Wear*. 2010;31(2):159–167. Russian.
9. Val'syunene YaI, Norkus PK. [Determination of boron in nickel and cobalt coatings]. *Trudy Akademii nauk Litovskoi SSR. Seriya B. Khimiya, tekhnika, fizicheskaya geografiya*. 1972;1:93–96. Russian.
10. Khryapin VE, Lakedemonskii AV. *Spravochnik payal'shchika* [Handbook of the soldering iron]. 4th edition. Moscow: Mashinostroenie; 1974. 328 p. (Seriya spravochnikov dlya masterov i rabochikh). Russian.
11. Rabinovich VA, Khavin ZYa. *Kratkii khimicheskii spravochnik* [Brief chemical reference]. Leningrad: Khimiya; 1977. 376 p. Russian.
12. Swanson HE, Tatge E. *Standard X-ray diffraction powder patterns. National Bureau of Standards circular 539. Volume 1*. Washington: U. S. Government Printing Office; 1953. 104 p.
13. Pardo J, Martinez-Ripoll M, García-Blanco S. The crystal structure of nickel orthoborate, Ni₃(BO₃)₂. *Acta Crystallographica Section B*. 1974;30(1):37–40.
14. Slaidin' GYa, editor. *Boraty i boratnye sistemy* [Borates and borate systems]. Riga: Zinatne; 1978. 148 p. Russian.
15. Nekrasov IYa, Grigor'ev AP, Grigor'eva TA, Brovkin AA, Diman EN, Novgorodov PG, et al. *Izuchenie vysokotemperaturnykh boratov* [Study of high-temperature borates]. Nikolaev AV, editor. Moscow: Nauka; 1970. 288 p. Russian.

Получена 26.07.2022 / исправлена 02.08.2022 / принята 03.08.2022.
Received 26.07.2022 / revised 02.08.2022 / accepted 03.08.2022.