

УДК 621.791.3

В.В. Рогожин<sup>1</sup>, А.Н. Москвичев<sup>2</sup>, М.Г. Михаленко<sup>1</sup>**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНОЙ СТАДИИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-БОР ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ДОБАВКОЙ ДОДЕКА-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТА КАЛИЯ ( $K_2V_{12}H_{12}$ )**Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева<sup>1</sup>  
Институт машиноведения им.А.А. Благоднарова РАН (Нижегородский филиал)<sup>2</sup>

Исследовано влияние добавки  $K_2V_{12}H_{12}$  на катодную стадию процесса электроосаждения покрытий никель-бор. Показано, что включение бора происходит по химико-каталитическому механизму, при этом электроосаждение никеля осложняется диффузионными ограничениями, возможно связанными с формированием бор-содержащего комплекса.

*Ключевые слова:* электроосаждение, покрытия никель-бор.

Добавка полиэдрического бората (ПЭБ)  $K_2V_{12}H_{12}$  является аналогом дикарбаундекабората калия ( $KC_2V_9H_{12}$ ) и декагидродекабората натрия -ДГБН ( $Na_2V_{10}H_{10}$ ), которые используются при электроосаждении покрытий никель-бор.

Додека-клозо-додекабораты считаются наиболее устойчивыми из-за симметричного строения бороводородного каркаса аниона [1], что делает их весьма перспективными в технологиях электроосаждения сплавов никель-бор. Однако меньшая реакционная способность такой добавки требует достаточно больших ее количеств в электролите никелирования.

Процесс получения электролитического сплава металл – неметалл является весьма сложным, сопровождается рядом параллельных электрохимических и химических реакций, которые проходят в условиях адсорбции как исходных борсодержащих веществ, так и продуктов их разложения. Эти явления заметно осложняют катодную стадию процесса электроосаждения.

Для исследования катодной стадии процесса осаждения покрытий никель-бор были использованы методы хроновольтамперометрии, вращающегося дискового электрода (ВДЭ), метод снятия потенциостатических зависимостей и импедансные измерения [2].

Электроосаждение покрытий никель-бор с добавкой  $K_2V_{12}H_{12}$  проводилось в стандартном сульфатном электролите никелирования при  $pH = 4,0-4,5$  и температуре  $40-45$  °С.

Включение бора в никелевое покрытие при электроосаждении происходит за счет гетерогенной каталитической реакции распада борсодержащего соединения на свежесаженной поверхности катализатора – никеля [3-5] и зависит как от концентрации добавки, так и от применяемой плотности тока (рис. 1).

Характерной особенностью для электролитов с  $K_2V_{12}H_{12}$  является наличие на поляризационных кривых (рис.2) в рабочей области плотностей тока перегибов при концентрации добавки в электролите  $1,5 \div 2,5$  г/л в интервале потенциалов  $0,6-0,65$  В по НВЭ, возможно связанных с появлением предельного тока. На поляризационных кривых в растворах с другими борсодержащими добавками появление предельного тока не наблюдается.

Поляризационные кривые прямого и обратного хода в электролите с добавкой  $K_2V_{12}H_{12}$  не совпадают, при этом на кривой обратного хода перегиб отсутствует. Превышение токов кривой обратного хода над кривой прямого может свидетельствовать о необратимой адсорбции добавки при электроотрицательных потенциалах с облегчением процесса восстановления ионов никеля при обратном ходе кривых.

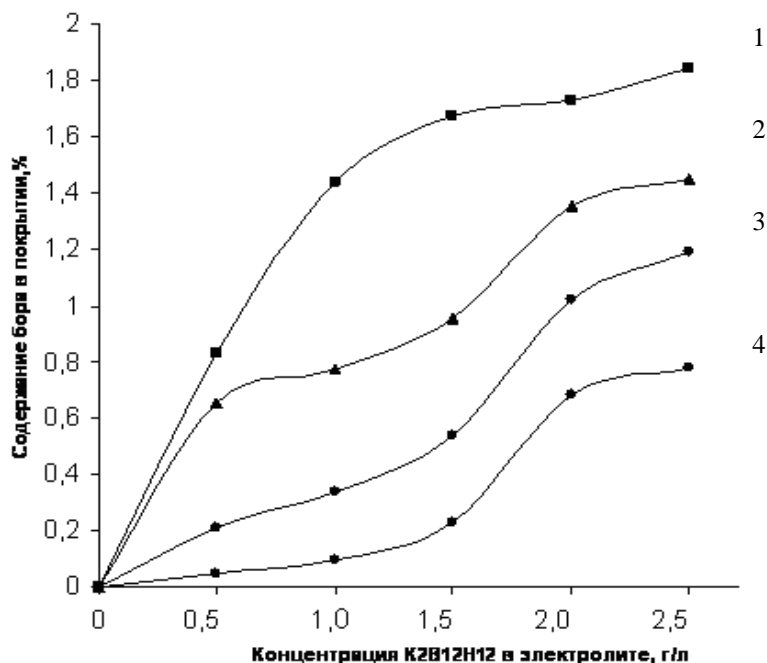


Рис. 1. Зависимость содержания бора от концентрации борсодержащей добавки при плотностях тока, А/дм<sup>2</sup>:  
1 - 0,5; 2 - 1,0; 3 - 2,0; 4 - 4,0

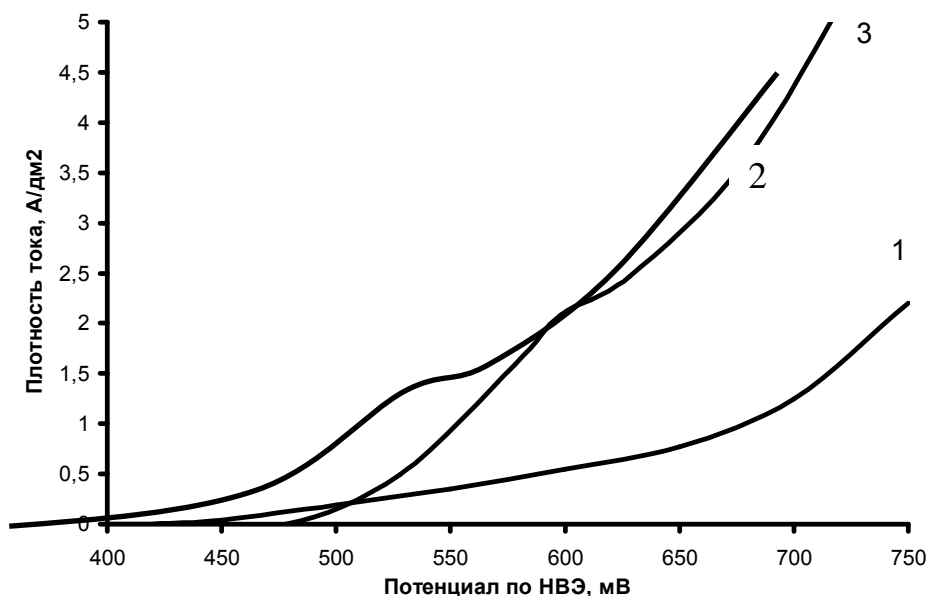


Рис. 2. Влияние концентрации  $K_2B_{12}H_{12}$  на катодный процесс.  
Концентрация  $K_2B_{12}H_{12}$ , г/л:  
1 - 0; 2 - 2,0; 3 - 2,5

Пересчёт быстрых поляризационных кривых, снятых при различных скоростях развертки потенциала, из координат плотность тока ( $j$ ) – потенциал ( $E$ ), в координаты  $Q=f(U)$ , где  $U$  – скорость развертки потенциала, позволил определить количество электричества ( $Q$ ), которое затрачивается при гистерезисе прямого и обратного хода поляризационных кривых. Через эту величину можно косвенно оценить количество адсорбированного вещества, участвующего в электродном процессе. Численное значение  $Q$  стабилизируется при скоростях развертки потенциала  $U=8-20$  мВ/с, когда в этих условиях устраняется влияние диффузион-

ных процессов. При увеличении концентрации добавки  $K_2V_{12}H_{12}$  пропорционально увеличивается и количество затраченного электричества с сохранением отношения этих величин около 0.01 моль/кул. Это может свидетельствовать о том, что при значительных рабочих концентрациях  $K_2V_{12}H_{12}$  в электродных превращениях участвует примерно одно и то же количество борсодержащей добавки, а разряд ионов никеля идёт через борсодержащую плёнку при 100%-ном заполнении ею катодной поверхности.

Величина предельного тока возрастает с увеличением концентрации  $K_2V_{12}H_{12}$  и температуры (рис. 3), что может быть связано с замедленностью концентрационных стадий процесса электроосаждения покрытий никель-бор в присутствии  $K_2V_{12}H_{12}$ .

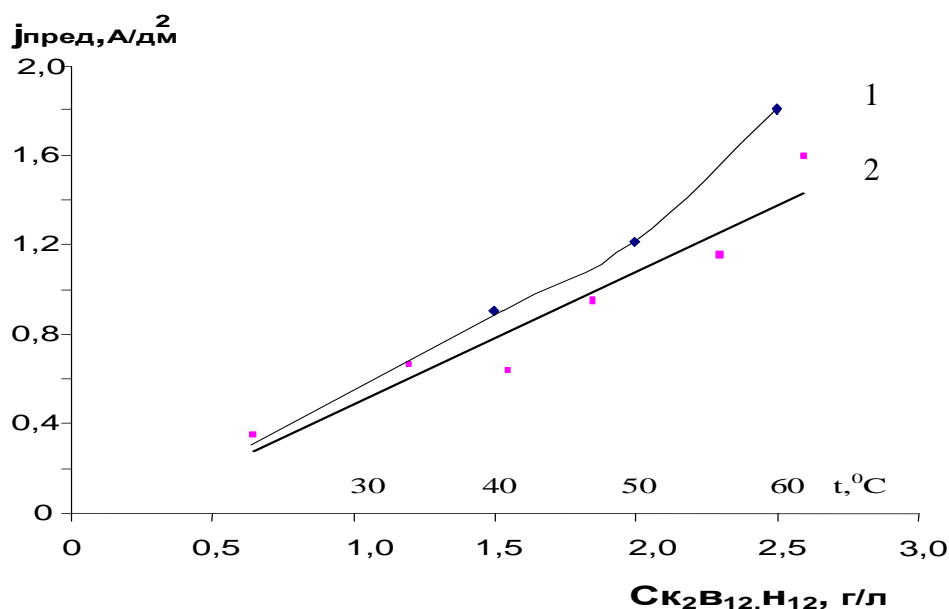


Рис. 3. Зависимость предельного тока от концентрации  $K_2V_{12}H_{12}$  (1) и температуры электролита (2)

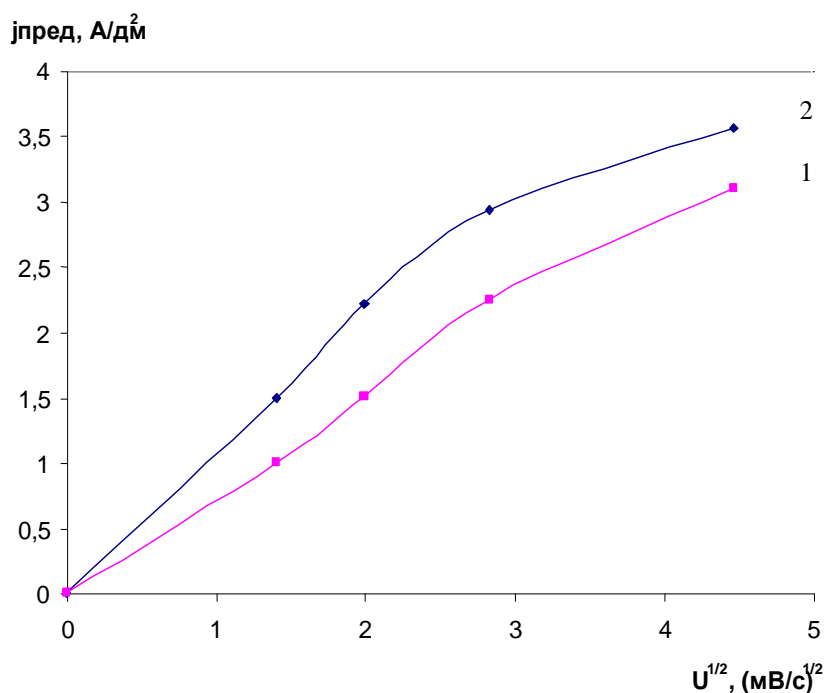
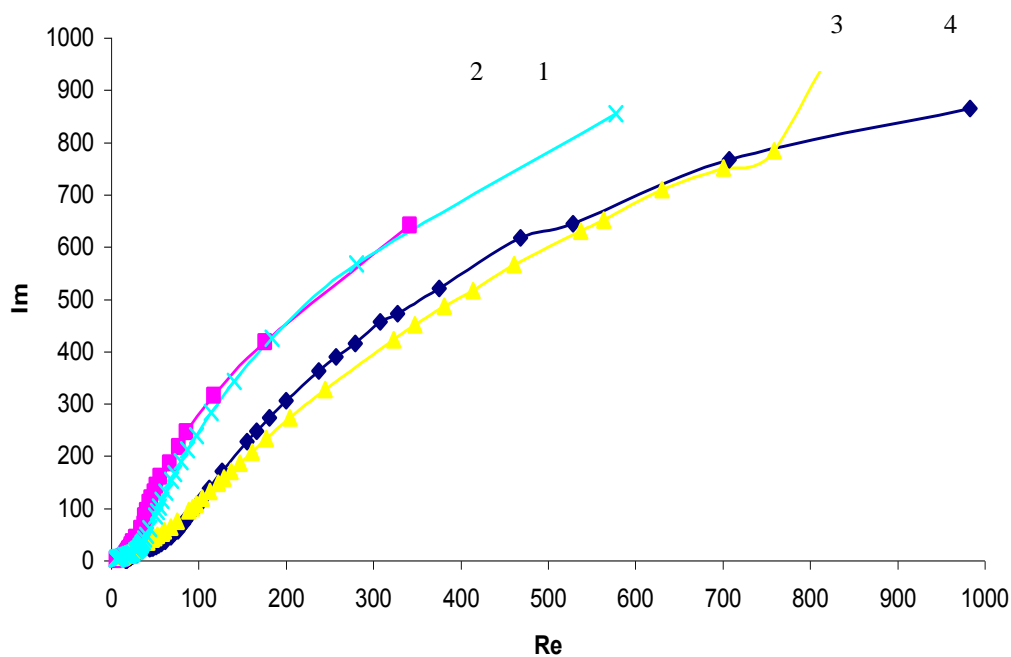
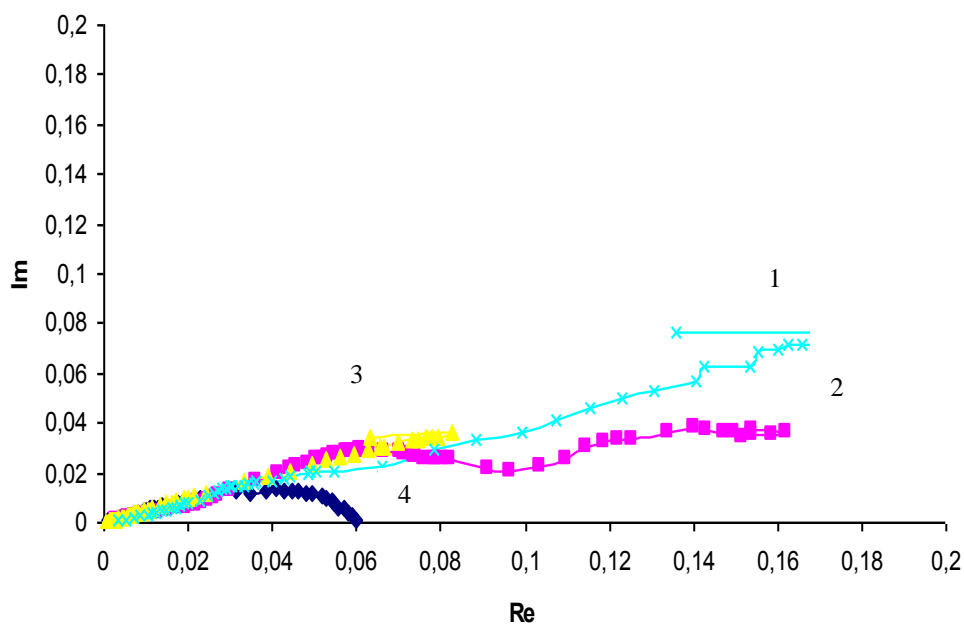


Рис. 4. Влияние скорости развертки потенциала на предельный ток при концентрации  $K_2V_{12}H_{12}$ , г/л: 1 - 1,5; 2 - 2,5

Величина предельного тока процесса осаждения покрытия в присутствии  $K_2V_{12}H_{12}$  довольно сильно зависит от скорости развёртки потенциала (рис. 4) и экстраполируется в начало координат, что может указывать на диффузионные затруднения при разряде ионов никеля через адсорбированную пленку. Наличие диффузионных затруднений также подтверждает метод вращающегося дискового электрода.



a)



б)

**Рис. 5. Импеданс (а) и адмитанс (б) Ni-V электрода в сульфатном электролите различного состава:**

1 - электролит с добавкой ПЭБ-1,5 г/л; 2 - электролит без добавки; 3 - фоновый электролит с ПЭБ, но без соли никеля; 4 - фоновый электролит без добавки

Расчётный коэффициент диффузии, определенный по тангенсу угла наклона характеристических зависимостей, показал величину  $(0,12-0,38) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ , что заметно ниже, чем для простых ионов никеля  $(0,74 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с})$  [6].

Измерение импеданса никель-борного электрода в исследуемом электролите с помощью полуавтоматической установки, принципиальная конструкция которой описана в [7] в диапазоне частот от 0,01 Гц до 20 кГц, также подтвердило, что процесс переноса заряда лимитируется в основном диффузионной стадией. Частотные зависимости импеданса и адмитанса представлены на рис. 5 и имеют сложный вид. Различия в характере хода зависимостей импеданса и адмитанса при изменении частоты переменного тока и характерные элементы полуокружностей на графиках импеданса при линейном их ходе на графике адмитанса свидетельствуют о том, что на доминирующие диффузионные затруднения накладываются процессы, связанные, скорее всего, с наличием параллельно протекающих электродных процессов в этих условиях.

Расчет эквивалентных схем замещения никель-борного электрода по методике, представленной в [8], выявил, что наиболее характерная эквивалентная схема Ni-B электрода как с добавкой, так и без добавки  $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  имеет вид, представленный на рис.6, и содержит, кроме импеданса Вартбурга, сопротивление перехода и емкость адсорбции.

Анализ величин элементов такой эквивалентной схемы в условиях поляризации электрода до потенциалов, соответствующих предельному току (рис. 2), показал (табл. 1), что при введении добавки  $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  наблюдается заметное изменение величин элементов эквивалентной схемы. Несмотря на возрастание диффузионных затруднений (величина  $W$  в табл. 1), связанных, по-видимому, с изменением структуры приэлектродного пространства (уменьшается емкость ДЭС при одновременном возрастании псевдоемкости адсорбции), в присутствии добавки  $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  заметно облегчаются затруднения, связанные с процессом выделения никеля (величина  $R_3$  в табл. 1). Наблюдающиеся закономерности мы связываем с адсорбцией и каталитическим разложением добавки полиэдрического бората на поверхности никеля в области катодной поляризации.

Таблица 1

Значения переменных для импеданса Ni-B электрода  
в области предельного тока

Параметры	Обозначение на схеме	Без ПЭБ	С ПЭБ
R1, Ом	сопротивление электролита	14,93	13,09
C1, мкФ	емкость адсорбции	1,63	4,03
C2, мкФ	емкость ДЭС	7,16	4,86
W, Ом	импеданс Вартбурга	0,00	642,9
R2, Ом	сопротивление реакции для $\text{H}_2$	17,76	6,95
R3, Ом	сопротивление реакции для Ni	82,5	15,98

Следовательно, при использовании достаточно больших рабочих концентраций добавки ПЭБ и 100%-ной степени заполнения поверхности добавкой диффузия разряжающихся ионов никеля осложняется наличием приповерхностной борсодержащей плёнки.

Предельные токи проявляются при концентрации добавки порядка 0,01 г-ион/л  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ . В этих условиях возможно образование поверхностных комплексов ионов никеля, ад- атомов никеля с  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ , примерного состава  $\text{NiB}_{12}\text{H}_{12}$ ,  $[\text{NiB}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  или с продуктами распада иона добавки  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ , например с нидо-анионом. Возможность образования таких комплексов доказана для ионов железа и кобальта [1], когда образуются структуры с вхождением иона металла внутрь пространственной структуры аниона (рис. 7).

Возрастание размеров и массы таких частиц должно сопровождаться ростом диффузионных затруднений и адсорбции. В тоже время можно предположить, что разряд такого комплекса идет с меньшими кинетическими затруднениями, чем простых, гидратированных ионов никеля.

В случае использования других полиэдрических добавок, их рабочие концентрации не достигали величин, достаточных для образования поверхностных комплексов с ионами или ад-атомами никеля. Поэтому появления предельных токов не наблюдали.

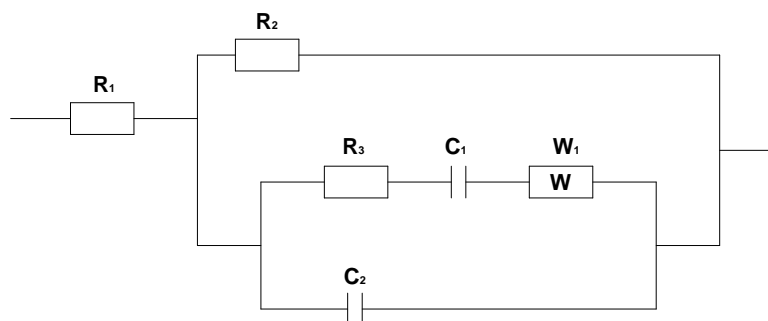


Рис. 6. Характерная эквивалентная схема Ni-B электрода в сульфатном электролите

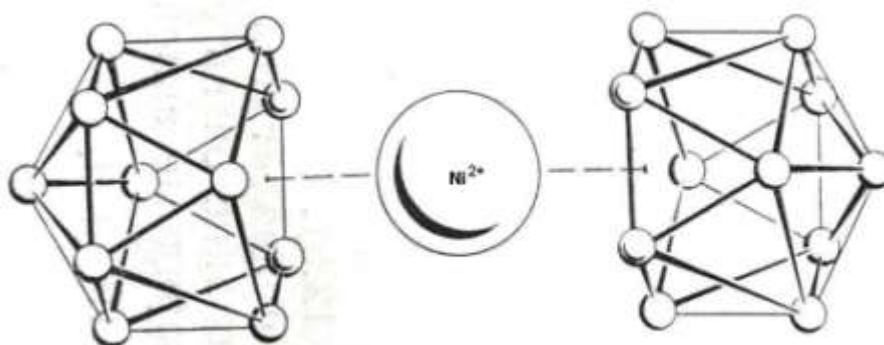


Рис. 7. Возможный комплекс с продуктами распада бордобавки вида нидо-аниона  $[\text{Ni}(\text{B}_{11}\text{H}_{11})_2]^{2-}$

#### Библиографический список

1. Коттон, Ф. Основы неорганической химии/ Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон .- М.: Мир, 1979. С. 287-291.
2. Флеров, В.Н. Основные положения и понятия теоретической электрохимии/ В.Н.Флеров, М.Г. Михаленко, В.В. Исаев / НГТУ. – Н.Новгород, 1991. – 118 с.
3. Некоторые особенности электроосаждения покрытий никель-бор из электролитов с добавкой карборана / В.А. Дягилев [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. 1996. Т. 4. № 4. С. 22-27.
4. Грибанова, Ю.Н. Гальваническое осаждение покрытий никель-бор из электролитов с добавкой ДГБН / Ю.Н. Грибанова, В.В. Рогожин, В.Н. Флеров // Гальванотехника и обработка поверхности. 2000. Т. 4. №4. С. 22-27.
5. Садаков, Г.А. Механизм образования сплавов никель-бор из кислых электролитов / Г.А. Садаков, А.Я. Езикян, Ф.И. Кукоз // Электрохимия. 1980. Т. 16. №12. С. 1837-1840.

6. Сухотин, А.М. Справочник по электрохимии/ А.М. Сухотин. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
7. Низкочастотный комплекс импедансных измерений характеристик проводящих сред / А.В. Афанасьев [и др.] // Вестник Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. 2008. №3. С. 60-64.
8. Бенсон, В.В. Автоматизированный анализ данных импедансометрии на примере окисления гидразина на золотом электроде / В.В. Бенсон, В.Н. Москвичев, А.Н. Москвичев // Изв. вузов. Химия и химическая технология . 1994. Т. 37. №3. С. 119-125.

*Дата поступления  
в редакцию 20.04.2010*

**V.V. Rogozhin, A.N. Mosckvichev, M.G. Michalenko**

### **RESEARCH OF CATHODE STAGE OF ELECTRODEPOSITION NICKEL – BORON COATINGS FROM ELECTROLYTES WITH THE $K_2B_{12}H_{12}$ ADDITIVE**

The influence of the additive  $K_2B_{12}H_{12}$  on cathode stage of electrodeposition nickel - boron coatings process is investigated. It is shown, that the actuation of a boron occurs on the chemical-catalytic gear, thus the electrodeposition of a nickel is complicated diffusion difficulties connected to formation of boron containing complex.

*Key words:* electrodeposition, nickel - boron coatings.