

УДК 621.793.3:669.248

В.В. Рогожин, Е.Ю. Ананьева, Н.О. Кузякин, Ю.Л. Гунько,
О.Л. Козина, М.Г. Михаленко

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ-БОР В КАЧЕСТВЕ
КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО КАРКАСА ВОЛОКОННОГО
ОКСИДНО-НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА ¹**

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

Рассматривается влияние разбавления цитратного электролита никелирования на равномерность распределения бора в покрытии никель-бор, при никелировании сложно профильной детали в условиях различных плотностей тока.

Ключевые слова: никель, никель-бор, оксидно-никелевый электрод, цитратный электролит никелирования, химические источники тока.

Покрытия никель-бор, полученные гальваническим осаждением из электролитов никелирования, обладают ценными функциональными характеристиками, что позволяет применять их в различных отраслях техники от электроники и приборостроения до машиностроения и энергетики [1, 2].

В последнее время такие покрытия стали рекомендовать для получения коррозионно-стойких токопроводящих основ волоконных оксидно-никелевых электродов химических источников тока. Высокая пористость несущих активную массу волоконных основ обеспечивает развитый токоподвод к активной массе, что увеличивает коэффициент её использования. Технология изготовления таких пористых электродов включает операции подготовки поверхности волокна как диэлектрика и операцию гальванического никелирования, для последующего заполнения, металлизированного никелем, волоконного каркаса активным веществом [3, 4].

Гальваническое никелирование здесь является одной из самых значимых операций, так как нанесение этого покрытия влияет на срок службы аккумулятора, его характеристики и расход никеля на единицу емкости.

От самого процесса никелирования пористой основы требуется равномерность толщины покрытия по глубине пористой основы и высокая коррозионная стойкость для обеспечения максимального срока службы аккумулятора в 1000 и более циклов заряд – разряд [3].

Было установлено, что покрытия никель-бор с содержанием бора 5-6 % обладают высокой коррозионной стойкостью, что позволяет повысить работоспособность электрода в условиях его многократного циклирования [4].

Коррозионностойкие покрытия были получены из сульфатного и цитратного электролитов никелирования, путем введения в них борсодержащих добавок, например декагидродекабората натрия (ДГБН) [5].

Однако при работе с цитратным электролитом возникают определенные трудности, связанные с выпадением труднорастворимых двойных никель-аммонийных солей и гидроксидов.

Повысить работоспособность цитратных электролитов удалось, как показано в [6], модификацией его состава и разбавлением по соли никеля и цитрату. Из таких электролитов можно получать необходимые по составу и коррозионной стойкости покрытия, в том числе и для оксидно-никелевых электродов на волоконной основе [4].

Однако для разбавленных электролитов неизвестно распределение толщины покрытия, а главное, содержания в нем бора на сложном профиле волоконной основы, что должно обеспечивать равноценность всех участков по коррозионной стойкости.

Изучению распределения содержания бора в никелевом покрытии, полученном из разбавленных цитратных электролитов на сложном профиле основы, посвящена данная работа.

Экспериментальная часть

В качестве электролита для осаждения покрытия использовался электролит состава, описанный в [6]. Содержание бора в покрытии определялось аналитически и рассчитывалось по уравнениям регрессии приведенным в [4].

Распределение бора на сложном профиле основы оценивалось по методике, описанной в [7] для определения вторичного распределения тока в щелевой ячейке Молера обычной конструкции [8]. Зная величину вторичного распределения тока, можно определить содержание бора в никелевом покрытии на любом из участков катода щелевой ячейки и выявить факторы, приводящие к максимально равномерному его распределению.

На основании проведенных исследований [5] предложено использовать разбавление цитратного электролита по сульфату никеля и цитрату натрия. Разбавленный электролит должен иметь характеристики, близкие к характеристикам используемого ранее электролита, то есть выход по току должен составлять порядка 93-95% при рабочей плотности тока 1 А/дм^2 . С учетом этих требований была проведена оптимизация состава электролита и получено следующее соотношение компонентов: сульфат никеля 80-120 г/л; хлорид аммония 20-25 г/л; цитрат натрия 110-160 г/л.

Рассеивающая способность (РС), отвечающая за равномерность толщины покрытия, определяется зависимостью катодного выхода по току от плотности тока, поляризуемостью и электропроводностью рассматриваемого электролита. В нашем случае меняется лишь поляризуемость катодного процесса - для разбавленного электролита она выше вследствие снижения концентрации цитратных комплексов никеля. В результате, рассеивающая способность разбавленного цитратного электролита оказалась немного выше, чем неразбавленного (рис. 1) [6].

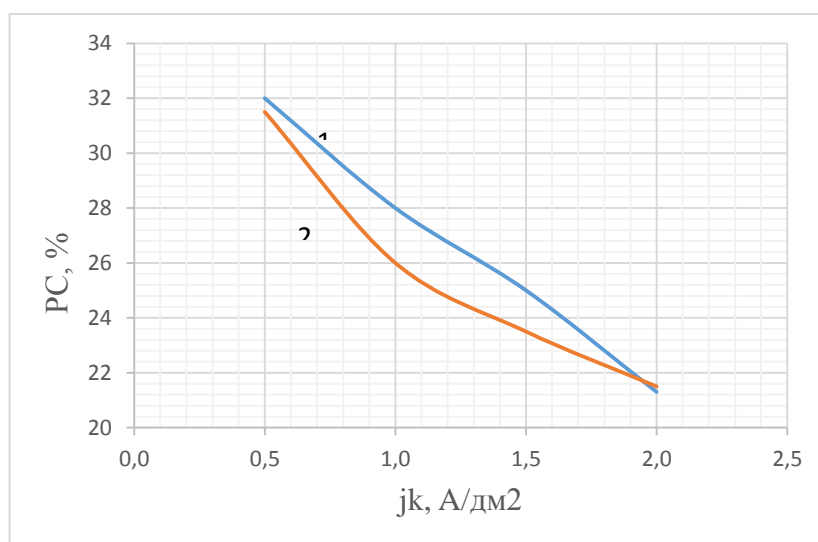


Рис. 1. Рассеивающая способность цитратного электролита:
1 - разбавленный электролит; 2 - не разбавленный электролит

Экспериментальное определение РС может быть заменено компьютерным расчетом по предложенной авторами методике [7], что позволяет быстро оценить влияние на однородность покрытия по толщине и составу основных технологических параметров и прежде всего плотности тока.

При осаждении сплава никель-бор, используя полученное в результате расчета РС вторичное распределение тока, можно произвести расчет распределения каждого компонента сплава, обычно на основе парциальных поляризационных кривых. В случае включения неметалла - бора целесообразно использовать зависимость процентного содержания бора от плотности тока и концентрации бордобавки в электролите, полученную ранее из уравнений регрессии, представленных в [4].

При этом стандартная ошибка, характеризующая различие экспериментальных и расчетных значений, составляет не более 6%, что не превышает ошибки, допускающейся в экспериментальном методе определения РС (10%) [7].

На рис. 2 и рис. 3 показано вторичное распределение тока, определенное расчетным путем с использованием выше описанной методики. По данным, полученным с использованием компьютерной программы "STATGRAF" по прогнозированию содержания бора в покрытиях (в зависимости от концентрации борсодержащей добавки ДГБН в электролите и плотности катодного тока), было определено процентное содержание бора на каждом из пяти электродов щелевой ячейки расчетным путем и аналитически.

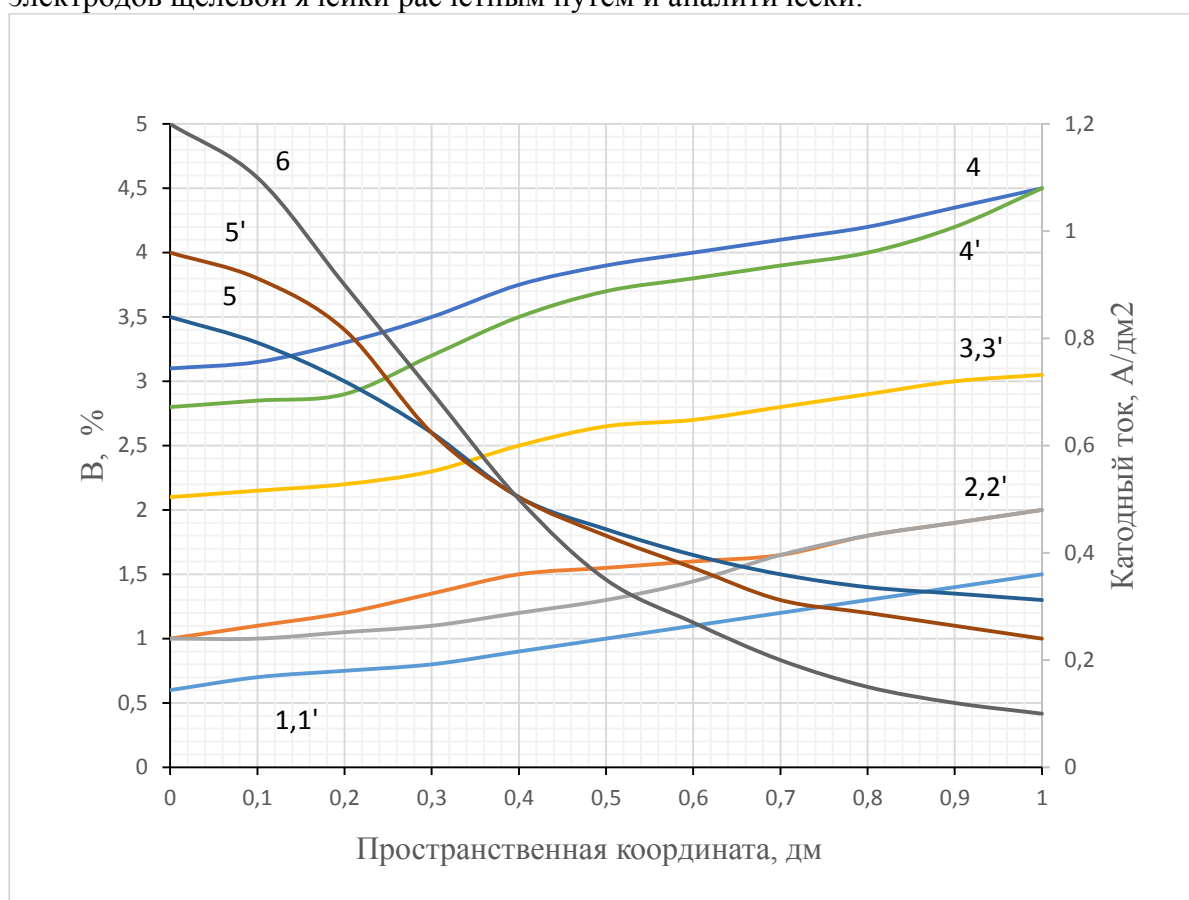


Рис. 2. Распределение бора по поверхности катода в разбавленном цитратном электролите при заданной плотности тока ($j=0,5 \text{ А/дм}^2$) и концентрации ДГБН (г/л):

1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,3; 4 – 0,5; 5 – вторичное распределение тока;

6 – первичное распределение тока; 1'–5' для разбавленного электролита

Хорошая сходимость экспериментальных (по анализу) и расчетных (по математической модели) данных по составу сплава никель-бор позволяет прогнозировать количество борной компоненты в осаждаемом покрытии на различных участках изделий сложного профиля, исходя из величины рассеивающей способности (РС) применяемых электролитов, которая прежде всего определяется вторичным реальным распределением тока. При стремлении вторичного распределения тока к единице (идеальное распределение) рассеивающая

способность будет близкой к 100%, а высокая РС будет обеспечивать меньший разброс по содержанию бора в осадках на различных участках сложнопрофилированного катода, что стабилизирует функциональные характеристики покрытий.

Это важно для изделий электронной техники и приборостроения (интегральные схемы, печатные платы и т. д.), где требуются покрытия с минимальным содержанием бора для проведения сборочных операций (каналы, площадки, отверстия), а также для металлизации волоконных материалов оксидно-никелевого электрода щелочных химических источников тока, где для обеспечения высокой коррозионной стойкости содержание бора должно быть большим.

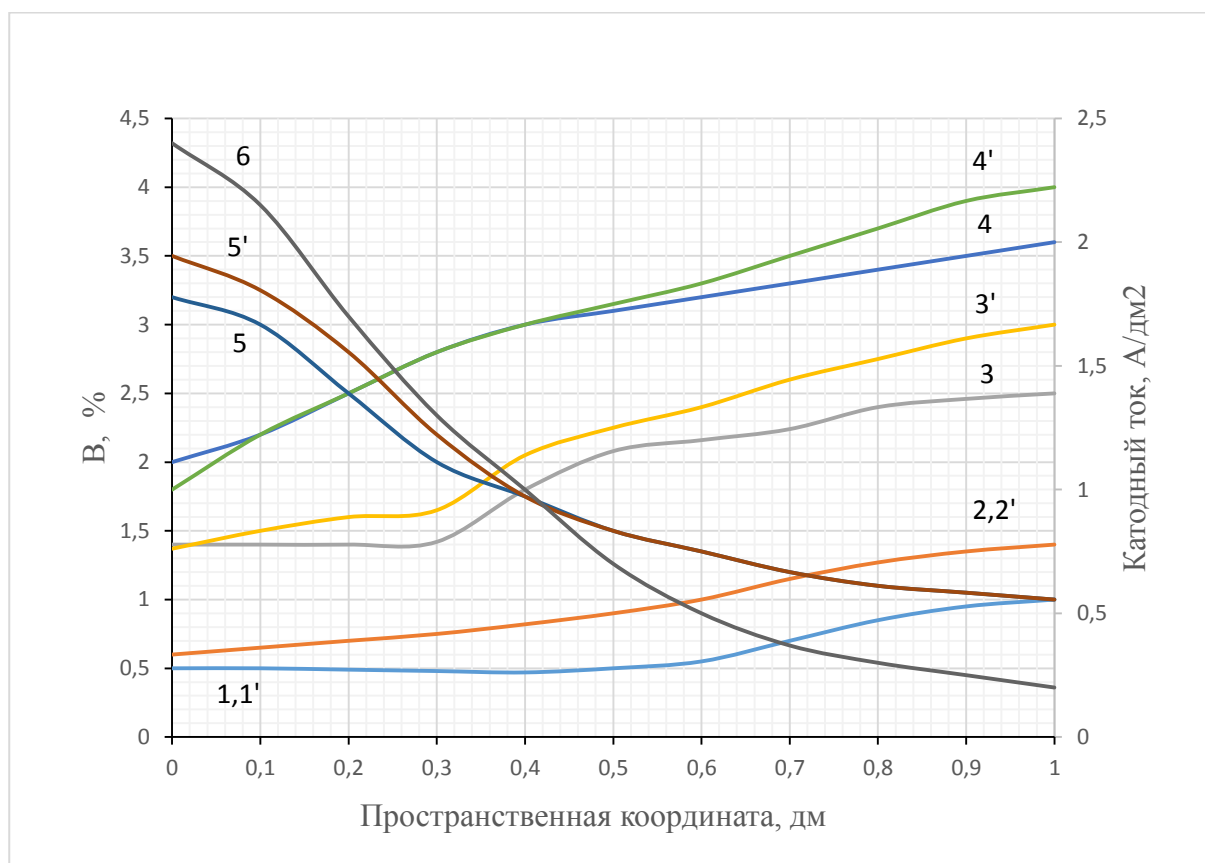


Рис. 3. Распределение бора по поверхности катода в разбавленном цитратном электролите при заданной плотности тока ($j=1$ А/дм²) и концентрации ДГБН (г/л):

1 - 0,05; 2 - 0,1; 3 - 0,3; 4 - 0,5; 5 - вторичное распределение тока;
6 - первичное распределение тока; 1' - 5' для разбавленного электролита

Из рис. 2 следует, что при осаждении никель-борных покрытий на изделия, где требуется невысокое содержание бора в покрытии, когда процесс ведут при малом содержании ДГБН в электролите и низкой плотности тока 0,5 А/дм², распределение борной компоненты на катоде сложного профиля будет наиболее равномерным и разбавление электролита практически не влияет на это распределение (кривые 1-4 и 1'-4').

Из рис. 3 следует, что увеличение концентрации бордобавки в электролите равно, как и катодной плотности тока процесса электроосаждения, приводит к снижению равномерности распределения бора в сплаве (кривые 3-4 и 3'-4').

Таким образом, наибольшее значение рассеивающей способности для никеля достигается при низких плотностях катодного тока, при этом распределение борной компоненты в осаждаемом покрытии по поверхности изделий сложного профиля будет более равномерным, хотя процент бора, включаемого в покрытие, небольшой. При увеличении концентрации бордобавки ДГБН в электролите, когда общее количество бора в покрытии возрастает,

распределение бора по поверхности ухудшается, приводя к образованию осадков с различным содержанием борной компоненты сплава никель-бор и в этом случае использование разбавленного цитратного электролита приводит к более равномерному распределению бора на сложно профилированном катоде при ведении процесса никелирования на высоких плотностях тока (1А/дм^2 и выше). Это обеспечивает интенсификацию процесса никелирования волоконных основ, постоянство состава сплава по бору, а значит, ведет к равноценности покрытия по высокой коррозионной стойкости всех участков поверхности волоконных основ оксидно-никелевого электрода для щелочных химических источников тока.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение №14.577.21.0073 о предоставлении субсидии от 05.06.2014, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57714X0073).

Библиографический список

1. Электрохимическое осаждение функциональных покрытий никель-бор: монография. НГТУ. – Нижний Новгород, 2012. – 112 с.
2. **Звягинцева, А.В.** Физико-механические свойства никелевых покрытий легированных бором / А.В. Звягинцева, А.И. Фаличева // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1997. – Т.5. – № 2. – С. 24–31.
3. Гришин С.В., Якубовская Е.В., Волынский В.В., Казаринов А.И. // Электрохимическая энергетика. – 2010. – Т. 10. – №2. – С. 96–101.
4. **Рогожин, В.В.** Осаждение коррозионностойкого никелевого покрытия на пористые основы безламельных оксидно-никелевых электродов / В.В. Рогожин [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т.88. – Вып. 3. – С. 406–410.
5. **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. Москва. – 2000. – Т. – 4. №⁰ 4. – С. 22–27.
6. **Рогожин, В.В.** Особенности электроосаждения никелевых покрытий из разбавленных аммиачно-цитратных электролитов / В.В. Рогожин, Е.Ю. Ананьева, М.Г. Михаленко // Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – 2013. – №2. – С. 237–240.
7. **Ананьева, Е.Ю.** Компьютерный расчет показателя рассеивающей способности электролит/ Е.Ю. Ананьева, В.В. Рогожин, Е.В. Андрощук // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. – №10. – С. 71–74.
8. ГОСТ 9.309-86 Покрытия гальванические. Определение рассеивающей способности электролитов при получении покрытий. – М.: Изд-во стандартов. 1979.

*Дата поступления
в редакцию 12.10.2016*

**V.V. Rogozhin , E.J. Ananieva , N.O. Kuzyakin , J.L. Gunko ,
O.L. Kozina , M.G. Mikhailenko**

USING DILUTE CITRATE ELECTROLYTE FOR THE DEPOSITION OF NICKEL-BORON CORROSION-RESISTANT STRUCTURE AS FIBERS OXIDE NICKEL ELECTRODE CHEMICAL CURRENT SOURCES

Nizhny Novgorod state technical university n.a. R.E. Alexeyev

The effect of the dilution of citrate electrolyte nickel plating on the uniform distribution of boron in the coating of nickel- boron, nickel plating with difficult profile piece in a different current densities

Key words : Nickel , nickel - boron, nickel oxide electrode citrate electrolyte nickel plating , chemical current sources.