

УДК 621.357.7:535.33

Ю. Н. БЕКИШ, С. К. ПОЗНЯК,  
Л. С. ЦЫБУЛЬСКАЯ, Т. В. ГАЕВСКАЯ

## КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ БОРСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Неуклонно растущий уровень производства и расширение областей применения защитных, функциональных металлических покрытий выдвигает все новые требования, предъявляемые к их физико-механическим свойствам. Это определяет возросший в последнее время интерес к электроосаждению легированных неметаллическим компонентом сплавов, диапазон свойств которых значительно шире и разнообразнее, чем у электроосажденных металлов. Среди данных покрытий весьма перспективными являются борсодержащие покрытия металлов подгруппы железа и их сплавов: никель-бор, кобальт-бор, железо-бор, никель-кобальт-бор, никель-железо-бор, которые характеризуются улучшенными физико-механическими, химическими и электрическими свойствами [1—6].

При использовании борсодержащих покрытий наряду с вышеперечисленными свойствами особое внимание уделяется их коррозионной устойчивости, которая зависит от ряда факторов, включающих химический и фазовый состав получаемых покрытий, их морфологию и структуру. Различные электрохимические методы, в том числе импедансная спектроскопия, в течение ряда лет успешно используются для изучения механизма коррозионных процессов, определения скорости коррозии и восприимчивости различных материалов к коррозионному разрушению в определенных условиях [7].

Цель данной работы — изучить особенности электрохимического поведения и устойчивости к коррозии в хлоридсодержащей среде покрытий никель-бор с различным содержанием бора.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимическое осаждение покрытий Ni и Ni—В проводили на медную подложку из раствора состава (моль/дм<sup>3</sup>): сульфат никеля — 0,85; хлорид никеля — 0,15; борная кислота — 0,5; сульфат натрия — 0,4 в гальваностатическом режиме ( $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$ ) при температуре 30 °С и рН раствора 4,5. В качестве борсодержащего соединения использовали декагидрокловододекаборат натрия ( $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ). Толщина покрытий составляла ~ 20 мкм. Количество бора в покрытии определяли методом потенциометрического титрования в присутствии маннита [8]. Структуру покрытий изучали рентгенодифракционным методом с помощью дифрактометра ДРОН-2.0 с использованием  $\text{CoK}_\alpha$  излучения при ускоряющем напряжении 30 кВ и анодном токе 10 мА. Микрорельеф поверхности покрытий до и после коррозионных испы-

таний изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420. Поляризационные измерения осуществляли с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 0,5 мВ/с. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали платиновый и насыщенный хлорсеребряный электрод соответственно. Рабочим электродом служили покрытия Ni и Ni—В с разным содержанием бора (рабочая площадь 1 см<sup>2</sup>). Все измерения проводили при температуре 20±1 °С и естественной аэрации (без перемешивания) в 3,5 % растворе NaCl. Оценка коррозионной стойкости исследуемых покрытий проводилась в процессе их иммерсионного тестирования в 3,5 % растворе NaCl. Для контроля состояния поверхности образцов в ходе тестирования использовали метод электрохимической импедансной спектроскопии. Импедансные измерения были выполнены с использованием потенциостата-гальваностата Gamry G 750 в диапазоне частот от  $5 \cdot 10^4$  до  $3 \cdot 10^{-3}$  Гц с шагом семь точек на каждый порядок (декаду). Все импедансные спектры получены при потенциале, соответствующем потенциалу разомкнутой цепи с амплитудой 10 мВ синусоидального возмущения. Перед записью спектров электродную систему выдерживали в течение 10—30 мин для установления стабильного (квазистационарного) значения потенциала.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования были выбраны покрытия Ni и Ni—В с содержанием бора 4, 10, 20 и 26 ат. %. Выбор их был сделан на основании результатов рентгенографического исследования, согласно которому покрытия с содержанием бора 4 ат. % имеют поликристаллическую структуру и представляют собой твердый раствор бора в гранцентрированной кубической решетке никеля замещенно-внедренного типа; в покрытиях с содержанием бора 10 ат. % появляется рентгеноаморфная фаза; покрытия с содержанием бора 20 и 26 ат. % — рентгеноаморфные [9].

На рис. 1 представлены потенциодинамические поляризационные кривые, полученные для покрытий Ni и Ni—В с различным содержанием бора в среде 3,5 % NaCl. С ростом содержания бора в покрытиях практически не меняется скорость катодной реакции восстановления кислорода, протекающей в области потенциалов от -0,3 В до -0,8 В, а в более отрицательной области потенциалов наблюдается лишь незначительное увеличение перенапряжения выделения водорода. В отличие от катодной составляющей сопряженного электрохимического процесса, введение бора в покрытие оказывает заметное влияние на процесс его анодного окисления. Электроосажденные покрытия Ni и Ni—В поликристаллической структуры с относительно невысоким содержанием бора (~ 10 ат. %) характеризуются наличием области пассивности с малыми токами в диапазоне потенциалов от потенциала погружения до ~ 0 В. Анодный ток в области пассивности незначительно возрастает с ростом содержания бора в покрытии. Наиболее существенно вид анодной поляризационной кривой изменится при переходе от поликристаллических к рентгеноаморфным покрытиям Ni—В при изменении содержания бора в них от 10 до 20 ат. % и выше. При этом область пассивности практически исчезает и наблюдается за-

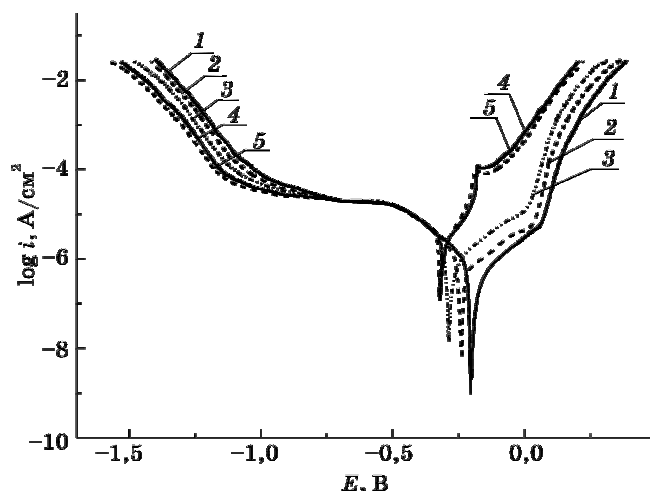


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые в 3,5 % растворе NaCl для покрытий Ni (1) и Ni—В (2—5) с содержанием бора: 2 — 4, 3 — 10, 4 — 20 и 5 — 26 ат. %

метный рост анодного тока в области потенциалов  $-0,2 \div 0$  В (рис. 1). Анализ морфологии поверхности покрытия Ni—В (20 ат. % бора) после 7 ч. выдержки при потенциале  $-0,16$  В показал, что происходит характерное растравливание поверхности с образованием мелких (сотни нанометров) и более крупных (около 1 мкм) ямок, т. е. в данных условиях происходит питтинговое коррозионное растворение покрытия. Полученные результаты поляризационных измерений свидетельствуют о том, что высокое содержание бора в покрытиях Ni—В приводит к заметному ухудшению коррозионной устойчивости этих материалов в хлоридных растворах.

Чтобы пролить свет на природу коррозионных процессов на поверхности покрытий Ni и Ni—В в нейтральной хлоридсодержащей среде, было проведено иммерсионное тестирование образцов в 3,5 % растворе NaCl с периодическим измерением спектров импеданса электродной системы. Типичные спектры импеданса покрытий после 24 и 168 ч выдержки их в растворе NaCl показаны на рис. 2. Импедансные диаграммы Найквиста (рис. 2, а) имеют форму слабо искаженного полукруга, что свидетельствует о том, что процесс растворения покрытия в основном контролируется переносом заряда. С увеличением времени выдержки покрытий Ni и Ni—В в растворе NaCl от 24 до 168 ч полукруг на диаграмме Найквиста значительно увеличивается в диаметре, причем в большей степени для поликристаллических покрытий, чем для рентгеноаморфных. В случае рентгеноаморфных Ni—В покрытий в области низких частот наблюдается диффузионное поведение Варбурга, что свидетельствует о контроле коррозионного процесса не только стадией переноса заряда, но также и диффузией.

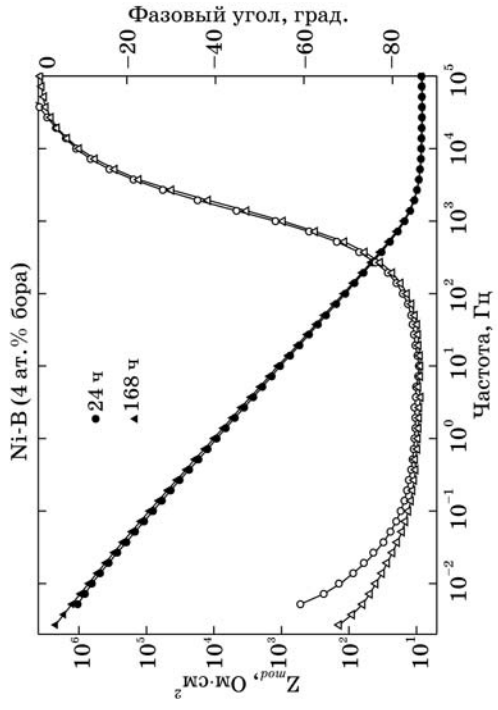
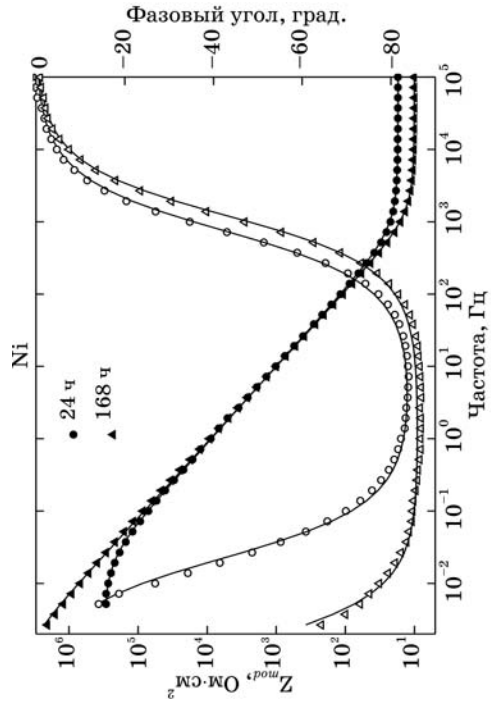
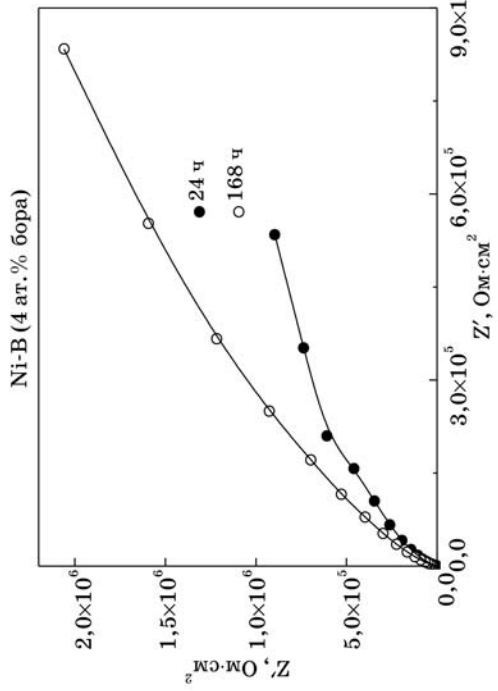
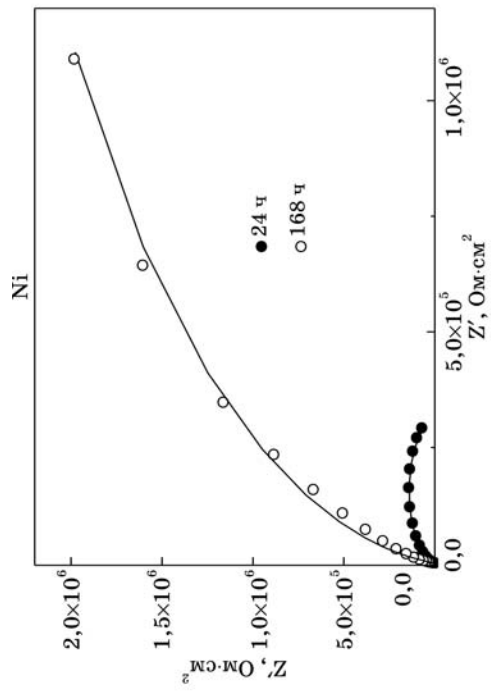
На диаграммах Боде (рис. 2, б) в большинстве случаев наблюдается один релаксационный процесс (или одна постоянная времени) в исследованном частотном диапазоне. Это является подтверждением того, что в процессе рас-

творения покрытия лимитирующей стадией остается перенос заряда. Однако после 168 ч выдержки поликристаллического покрытия Ni—В с 10 ат. % бора в 3,5 % растворе NaCl в импедансных спектрах в области низких частот (0,1—1 Гц) появляется еще один релаксационный процесс. Он может быть связан с развитием коррозии в местах питтингов, появляющихся на поверхности покрытий во время коррозионных испытаний.

Рассчитанные параметры эквивалентной схемы для разных времен от начала погружения покрытия в 3,5 % раствор NaCl представлены на рис. 3 и 4, из которых видно, что поведение никелевых и поликристаллических Ni—В покрытий существенно отличается от поведения рентгеноаморфных покрытий. В первые минуты контакта с агрессивной средой сопротивление переноса заряда  $R_{пз}$  для поликристаллических покрытий лежит в диапазоне 50—100 кОм·см<sup>2</sup> (рис. 3, а, вставка). Величины  $R_{пз}$  быстро растут, особенно в первый час контакта и с увеличением времени погружения до 100 ч возрастают более чем на 2 порядка, достигая в ряде случаев максимальных значений (рис. 3, а). Самые высокие значения  $R_{пз}$  (7100 ÷ 7500 кОм·см<sup>2</sup>) при наиболее длительном контакте с агрессивной средой (~ 300 ч) имеют поликристаллические покрытия с 4 ат. % бора.

Для сравнения максимальные значения  $R_{пз}$  никелевого покрытия составляют 5800 ÷ 6000 кОм·см<sup>2</sup> при меньшем времени контакта с агрессивной средой (~ 150 ч), после чего следует резкое уменьшение  $R_{пз}$ . В случае покрытий с 10 ат. % бора максимальные значения  $R_{пз}$  не превышают 1500 кОм·см<sup>2</sup> после 100 ч контакта и затем медленно снижаются до 600 ÷ 800 кОм·см<sup>2</sup> (рис. 3, а). Величина емкости двойного слоя для покрытий Ni и Ni—В с 4 ат. % бора остается в довольно узком интервале (21 ÷ 26 мкФ/см<sup>2</sup>) и близка к величинам, обычно приписываемым емкости двойного слоя на металлах (рис. 4, а). Для покрытия Ni—В с 10 ат. % бора емкость двойного слоя первоначально практически не изменяется и составляет 21 ÷ 23 мкФ/см<sup>2</sup>, после 168 ч выдержки покрытия в 3,5 % растворе NaCl емкость начинает расти и достигает предельного значения 31 ÷ 33 мкФ/см<sup>2</sup> по истечении 290 ч пребывания покрытия в хлоридном растворе (рис. 4, а).

Первоначальный резкий рост сопротивления переноса заряда для никелевых покрытий и поликристаллических покрытий Ni—В может быть связан с образованием и ростом пассивирующей пленки на их поверхности. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии показало, что морфология поверхности покрытий Ni и поликристаллических Ni—В заметно не изменяется в процессе коррозионных испытаний, указывая на то, что образующаяся пассивирующая пленка достаточно тонкая (рис. 5, а—б). Вместе с тем, хотя вышеуказанные покрытия имеют плотную микро- либо нанокристаллическую структуру, коррозионно-активные частицы из раствора могут постепенно проникать к медной подложке в местах дефектов покрытий (по межкристаллитным границам и/или тончайшим порам) и инициировать коррозионный процесс, приводя к образованию коррозионных питтингов на поверхности. Как следствие, сопротивление переноса заряда электродной системы начинает падать после нескольких дней коррозионных испытаний. В действительности, на поверхности образцов Ni и Ni—В (10 ат. % бора) после коррозионных тестов были обнаружены коррозионные питтинги.



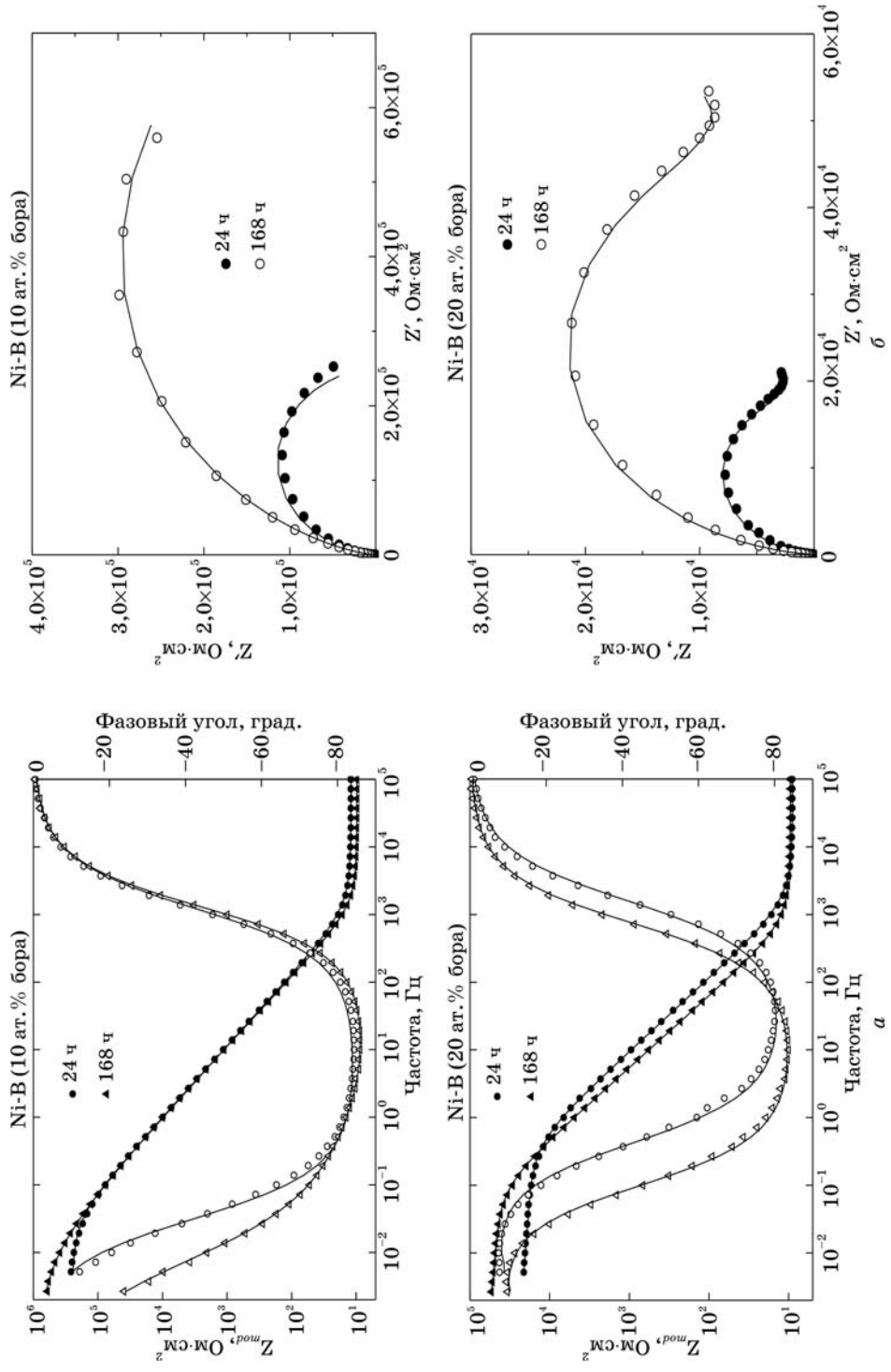


Рис. 2. Диаграммы Боде (а) и Найквиста (б) для покрытий Ni и Ni—B, полученные при  $E_{oc}$  после выдерживания в 3,5 % растворе NaCl в течение 24 и 168 ч

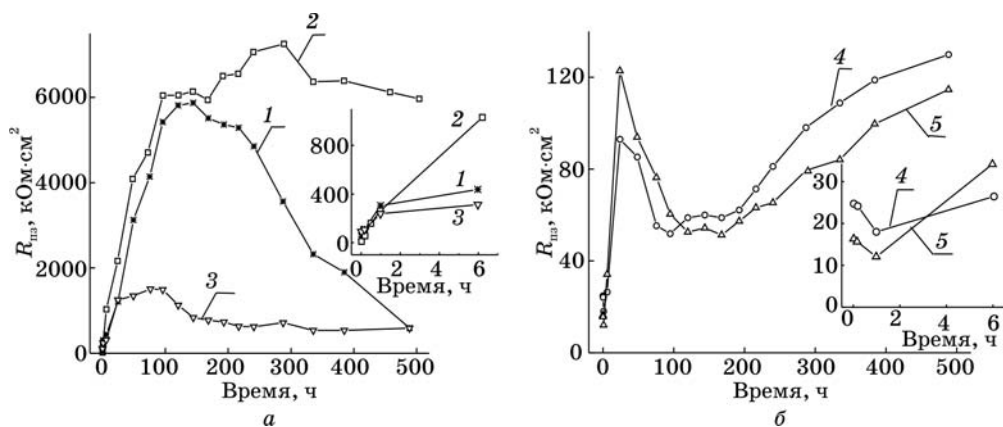


Рис. 3. Зависимость сопротивления переноса заряда от времени выдержки поликристаллических (а) и рентгеноаморфных (б) покрытий Ni (1) и Ni—В (2—5) в 3,5 % растворе NaCl: содержание бора: 2 — 4, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 26 ат. %.

На вставке показана зависимость сопротивления переноса заряда от времени выдержки образцов в растворе в течение первых часов проведения эксперимента

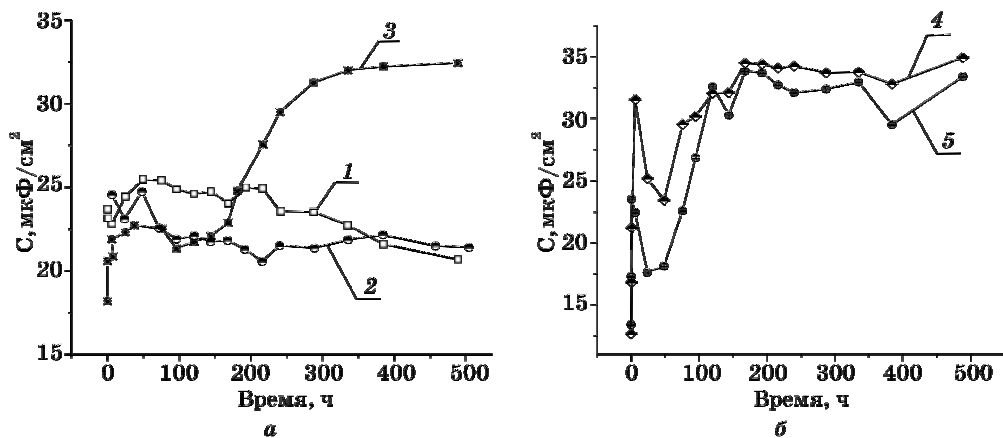


Рис. 4. Зависимость емкости двойного слоя от времени выдержки поликристаллических (а) и рентгеноаморфных (б) покрытий Ni (1) и Ni—В (2—5) в 3,5 % растворе NaCl: содержание бора: 2 — 4, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 26 ат. %.

Иное поведение наблюдается в случае рентгеноаморфных покрытий. При погружении в раствор NaCl они демонстрируют заметно меньшие величины  $R_{пт}$  ( $15 \div 25$  кОм·см<sup>2</sup>) по сравнению с поликристаллическими покрытиями (рис. 3, б). Более того, в первый час их контакта с агрессивной средой наблюдается снижение значений  $R_{пт}$  до  $12 \div 18$  кОм·см<sup>2</sup> (рис. 3, б, вставка), затем их резкий рост с достижением максимальных значений после 24 ч контакта с агрессивной средой, небольшое последующее снижение  $R_{пт}$  и дальнейший



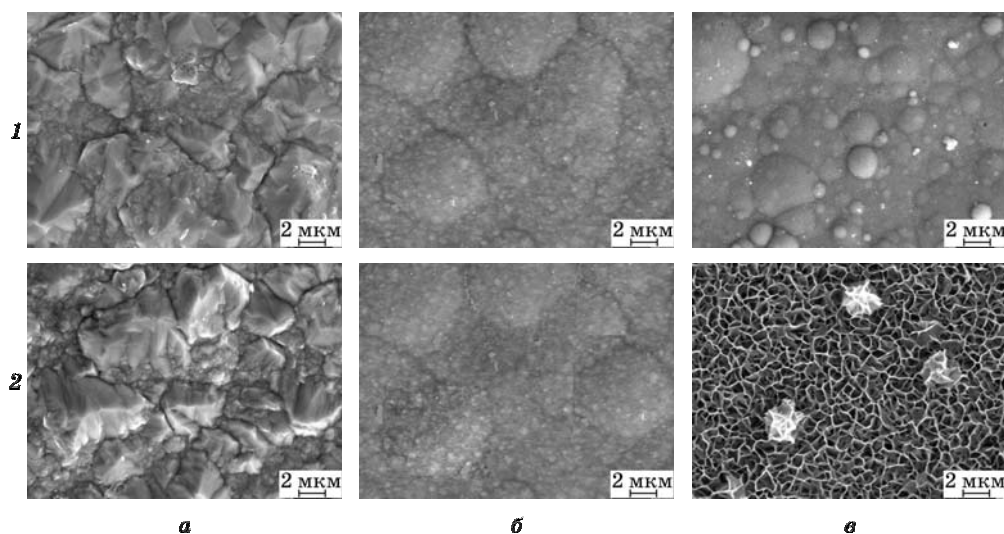


Рис. 5. Электронные микрофотографии исходной поверхности (1) и поверхности после выдерживания в 3,5 % растворе NaCl в течение 3 недель (2) для покрытий Ni (а) и Ni—В с содержанием бора: б — 4, в — 20 ат. %

рост после 168 ч коррозионных испытаний (рис. 3, б). Следует отметить, что максимальные величины  $R_{\text{пз}}$  для рентгеноаморфных покрытий Ni—В значительно ниже (находятся в диапазоне  $100 \div 130 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ ) по сравнению с таковыми для покрытий Ni и Ni—В с низким содержанием бора. Характер изменения величины емкости двойного слоя  $C_{\text{дс}}$  для рентгеноаморфных покрытий Ni—В подобен характеру изменения  $R_{\text{пз}}$  (рис. 4, б).

Некоторый рост  $R_{\text{пз}}$  после 1 ч испытаний для рентгеноаморфных покрытий может быть связан с формированием тонкой пленки продуктов коррозии на поверхности, которая не является в достаточной степени защитной, как в случае поликристаллических покрытий. Последующее снижение  $R_{\text{пз}}$ , по-видимому, связано с появлением небольших локальных питтингов на корродирующей поверхности. Накопление продуктов коррозии на поверхности рентгеноаморфного Ni—В тормозит дальнейшее воздействие коррозионно-активных частиц электролита на металл, приводя к диффузионному лимитированию (импеданс Варбурга) и к дальнейшему снижению скорости коррозии. Методом сканирующей электронной микроскопии подтверждено присутствие пленки продуктов коррозии со специфической наноструктурой на рентгеноаморфных покрытиях, подвергнутых коррозионным испытаниям (рис. 5, в).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты импедансометрических исследований хорошо согласуются с данными поляризационных измерений в 3,5 % растворе NaCl и свидетельствуют о том, что коррозионная стойкость поликристаллических покрытий



Ni—В существенно выше, чем рентгеноаморфных. Обусловлена она, по-видимому, образованием плотной защитной пленки на поверхности поликристаллических покрытий, препятствующей проникновению активных ионов агрессивной среды и растворению покрытия. Максимальной коррозионной устойчивостью в хлоридсодержащей среде характеризуется покрытие Ni—В с относительно небольшим содержанием бора (4 ат. %), что может быть связано с резким уменьшением размера кристаллитов в покрытии по сравнению с чистым никелем. Достаточно высокая коррозионная устойчивость никелевых покрытий обеспечивается за счет быстрого образования целостной плотной защитной пленки на поверхностных дефектах кристаллической решетки, как центрах зародышеобразования для пассивирующих пленок [10]. При увеличении содержания бора до 10 ат. % в покрытиях Ni—В появляется рентгеноаморфная фаза и повышается коррозионная активность покрытия. По-видимому, в таких гетерогенных покрытиях коррозионные процессы могут ускоряться за счет образования локальных гальванопар между кристаллической и аморфной фазами. Кроме того, при увеличении содержания бора в покрытии Ni—В могут снижаться защитные свойства образующейся пассивирующей пленки за счет увеличения ее дефектности и разрыхления пленки. В максимальной степени это проявляется для рентгеноаморфных покрытий, для которых не наблюдается области пассивности на поляризационных кривых, а при длительных иммерсионных испытаниях на поверхности покрытий образуется сравнительно толстая неоднородная пленка продуктов коррозии, которая не выполняет функцию защитной пленки для предотвращения развития коррозионного процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gaevskaya T. V., Novotortseva I. G., Tsybul'skaya L. S. // Metal Finish. 1996. Vol. 94, № 6. P. 100—103.
2. Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С. // Изв. РАН. Материаловедение. 2001. Т. 6, № 5. С. 32—39.
3. Бекиш Ю. Н., Гаевская Т. В., Ивашкевич Л. С., Цыбульская Л. С. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2007. №1. С. 36—40.
4. Ракович Е. В., Гаевская Т. В., Свиридов В. В. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73, № 7. С. 1103—1108.
5. Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2005. С. 77—82.
6. Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73, № 5. С. 750—753.
7. Mansfeld F., Lorenz W. J. Electrochemical impedance spectroscopy — applications in corrosion science and technology // Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes / Varma R., Selman J. R. New York, 1991. P. 581—647.
8. Вальсюнене Я. И., Норкус П. К. // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1972. Т. 1. Вып. 68. С. 93—96.
9. Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В., Бекиш Ю. Н., Позняк С. К. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2008. С. 90—103.
10. Wang L., Zhang J., Gao Y. et al. // Scripta Materialia. 2006. Vol. 55. P. 657—660.