

УДК 544.654.2+548.735+544.653

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

СОСТАВ, СТРУКТУРА И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТ-БОР

*НИИ физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Предложен электролит для осаждения тройных сплавов Ni–Co–B с содержанием бора от 3 до 27 ат. %. Показано, что сплавы Ni–Co–B, содержащие 4–6 ат. % бора, имеют дефектную кристаллическую решетку никеля; при концентрации бора 8 ат. % формируются аморфно-кристаллические, а при 15 ат. % и более – аморфные покрытия. Изучена коррозионная стойкость покрытий Ni–Co–B и установлено, что в 3,5 % растворе NaCl наблюдается питтинговое поражение покрытий Ni–Co и Ni–Co–B, содержащих бор в малых концентрациях (4 ат. %). При длительном тестировании аморфные сплавы с высоким содержанием бора демонстрируют заметное снижение скорости коррозии из-за образования сравнительно плотной пленки из продуктов коррозии, что в сочетании с отсутствием питтинговой коррозии обеспечивает им более высокую коррозионную устойчивость по сравнению с поликристаллическими и аморфно-кристаллическими сплавами Ni–Co–B с содержанием бора 4–8 ат. %.

The electrolyte for deposition of ternary Ni–Co–B alloys with boron content from 3 to 27 at. % has been proposed. Electrodeposited Ni–Co–B coatings with a boron content of 4–6 at. % constitute a solid solution of boron in f.c.c. Ni lattice with a substituted-interstitial type. The increase in the boron content leads to a rise of the crystal lattice deficiency. The Ni–Co–B coating containing 8 at. % B consists both of crystalline phase of Ni f.c.c. lattice and amorphous phase. The coatings with 15 at. % B and more are amorphous. The corrosion resistance of the Ni–Co–B coatings was studied in 3,5 % NaCl solution. The pitting corrosion was found to be characterized for the plane Ni–Co coatings and the Ni–Co–B ones with low boron content (4 at. %). During prolonged corrosion testing the amorphous alloys with high boron content demonstrate a significant decrease in the corrosion rate due to the formation of a relatively compact film of the corrosion products. Along with the absence of the pitting corrosion for these coatings, this film provides the higher corrosion stability for them in comparison with polycrystalline and amorphous-crystalline Ni–Co–B alloys.

Ключевые слова: сплав никель–кобальт–бор, электрохимическое осаждение, структура, кристаллическая решетка, коррозионная стойкость.

Keywords: nickel–cobalt–boron alloy, electrodeposition, structure, crystal lattice, corrosion resistance.

Сплавы на основе металлов подгруппы железа широко используются в промышленности благодаря их улучшенным физико-механическим, коррозионно-химическим и магнитным свойствам, которые, как известно, в значительной степени определяются их составом и структурой. Включение неметаллических элементов (бор, фосфор, сера) в состав таких сплавов может приводить к заметному изменению их структуры [1–6]. В частности, при содержании металлоида более 10–15 ат. % в ряде случаев наблюдается аморфизация сплава. Аморфные фосфор- и борсодержащие сплавы на основе никеля находят широкое применение в электронике в качестве твердых износостойких и коррозионностойких покрытий с хорошей способностью к пайке и ультразвуковой сварке [1, 2, 7–9]. Наряду с практическим использованием процесс электрохимического осаждения сплавов на основе металлов подгруппы железа представляет теоретический интерес, поскольку при формировании систем Fe–Co, Ni–Co и Fe–Ni наблюдается эффект аномального соосаждения [10–16], при котором менее благородный металл восстанавливается предпочтительнее, чем более благородный. В результате содержание менее благородного металла в покрытии выше, чем в электролите. В литературе рассматриваются различные механизмы аномального соосаждения металлов подгруппы железа, связанные с изменением pH приэлектродного слоя электролита, конкурентной адсорбцией, подпотенциальным осаждением и быстрой кинетикой восстановления высокоспиновых комплексов менее благородных металлов [10–16].

Среди сплавов подгруппы железа наибольший интерес представляют покрытия на основе сплава Ni–Co, которые характеризуются не только хорошей адгезией, улучшенными механическими и коррозионными свойствами, но и высокой термической стабильностью [17–24]. Известно, что сплавы Ni–Co формируются в виде твердых растворов во всей области концентраций и могут быть получены методом электроосаждения из таких водных растворов, как хлоридный [22, 25], сульфаматный [10, 25] и сульфатно-хлоридный [17, 25]. По экономическим, экологическим и технологическим характеристикам наибольшее распространение получил сульфатно-хлоридный электролит.

По сравнению с двойными сплавами Ni–Co тройные сплавы Ni–Co–B заметно менее изучены. Основная информация касается химически осажденных аморфных сплавов Ni–Co–B, их активности в качестве катализатора реакции гидрирования, а также изучения их структурно-фазовых превращений и магнитных характеристик [26–31]. Имеются сведения об электрохимически осажденных тройных сплавах Ni–Co–B, где в качестве источника бора были использованы амин-бораны (диметиламин- [32, 33] и триметиламин-

боран [34]). Кампилло и другие [32] получили сплав Ni–Co–B состава (71,28 масс. % Ni, 26,66 масс. % Co и 1,96 масс. % B) методом электрохимического осаждения и исследовали его структуру и каталитические свойства в реакции электролиза воды. Позже ими была исследована коррозионная стойкость этого сплава, электроосажденного на сталь и сплав алюминия [33]. Онода и другие [34] изучили магнитные свойства мультислойного покрытия Ni–Co–B с чередующимися поликристаллическими и аморфными слоями, чередование которых обеспечивали изменением плотности тока.

Цель настоящей работы состоит в получении тройных сплавов Ni–Co–B в широком диапазоне концентраций бора методом электрохимического осаждения и изучении их структуры, морфологии поверхности и коррозионных свойств в зависимости от состава покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимическое осаждение сплавов Ni–Co проводили из сульфатно-хлоридного электролита следующего состава (моль/дм³): NiSO₄ – 0,99–0,50; NiCl₂ – 0,17; CoCl₂ – 0,01–0,50; H₃BO₃ – 0,37; Na₂SO₄ – 0,20; pH 4. Суммарная концентрация ионов Ni²⁺ и Co²⁺ в растворе поддерживалась на уровне 1 моль/дм³. Все покрытия были осаждены на медные подложки при плотности тока 0,02 А/см² и температуре 30 °С без перемешивания. Тройные сплавы Ni–Co–B (в дальнейшем обозначены Ni–Co(X)–B(Y), где X и Y – концентрации кобальта и бора в атомных процентах) были получены в тех же условиях, что и сплавы Ni–Co, путем введения в качестве источника бора 0,0003–0,12 моль/дм³ декагидро-*клозо*-декабората натрия (Na₂B₁₀H₁₀) в электролит. Перед осаждением сплавов медные подложки полировали, обезжировали и травили. Толщина покрытий, оцененная гравиметрическим методом, составляла ~25–30 мкм. Содержание никеля и кобальта в покрытии определяли рентгенофлуоресцентным методом (ElvaX Light SDD, Украина), бора – потенциометрическим титрованием в присутствии маннита. Структуру и фазовый состав покрытий изучали рентгенодифракционным методом (HZG-4A (Carl Zeiss, JENA)) с использованием монохроматизированного CoK_α-излучения в условиях прецизионной съемки. Параметр решетки *a* никеля определяли, используя дифракционные пики 111 и 222. Морфологию поверхности покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420.

Поляризационные измерения были выполнены с помощью потенциостата Gamry в трехэлектродной двухкамерной ячейке из пирекса. Платиновый и насыщенный хлорсеребряный электроды с капилляром Лугина использовали в качестве противоиэлектрода и электрода сравнения соответственно. Площадь рабочего электрода составляла 1 см². Потенциодинамические поляризационные кривые были записаны со скоростью развертки потенциала 0,5 мВ/с. Все измерения проводили в 3,5 % растворе NaCl в равновесии с воздухом. Электрохимические импедансно-спектроскопические измерения выполняли пе-

риодически в процессе длительного иммерсионного тестирования образцов в 3,5 % растворе NaCl. Импедансные измерения выполнены с использованием потенциостата Gamry в трехэлектродной схеме подключения в области частот от $5 \cdot 10^4$ до $3 \cdot 10^{-3}$ Гц с шагом семь точек на каждую декаду. Все импедансные спектры получены при коррозионном потенциале и использовании внешнего синусоидального возмущения с амплитудой 10 мВ.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) были записаны при комнатной температуре на 3D сканирующем конфокальном микроскопе с КР-спектрометром «Nanofinder High End» (LOTIS ТП, Беларусь—Япония). Комбинационное рассеяние возбуждали твердотельным лазером с длиной волны 532 нм. Перед измерениями проводили спектральную калибровку прибора с использованием встроенной газоразрядной лампы с погрешностью менее 1 см^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическое осаждение сплавов Ni—Co—В. Из электролита, состав которого приведен в предыдущем разделе, могут быть получены сплавы Ni—Co с содержанием кобальта от 3 до 94 ат. %. Во всех случаях наблюдается аномальное соосаждение никеля и кобальта, что согласуется с литературными данными [10, 15, 16, 22]. Ранее было показано, что наилучшими механическими и коррозионными свойствами обладают сплавы Ni—Co с содержанием кобальта 25–30 ат. % [10, 18]. Поэтому для исследования влияния концентрации включенного в сплав бора был выбран электролит, содержащий 0,70 М NiSO_4 , 0,17 М NiCl_2 , 0,13 М CoCl_2 , 0,37 М H_3BO_3 и 0,20 М Na_2SO_4 , из которого осаждаются покрытия Ni—Co с 30 ат. % кобальта. Введение декагидро-κлозо-декабората натрия в такой электролит приводит к соосаждению бора с никелем и кобальтом (при плотности тока $0,02 \text{ А/см}^2$ скорость осаждения тройного сплава Ni—Co—В составляет $25 \pm 1 \text{ мкм/ч}$). С увеличением концентрации декагидро-κлозо-декабората натрия от 0,0003 до 0,12 М содержание бора в покрытии возрастает от 3 до 27 ат. % (рис. 1, кривая 1). Одновременно содержание кобальта уменьшается от 27 до 6 ат. % (рис. 1, кривая 2), содержание никеля колеблется в пределах от 67 до 73 ат. %, при этом соотношение Ni : Co растет от 3 до 11. Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение борсодержащей добавки в электролит оказывает заметное влияние на эффект аномального соосаждения никеля с кобальтом. При высоких концентрациях $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ наблюдается уже нормальное соосаждение при соотношении концентраций ионов $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ в электролите, равном 0,1.

Структура и морфология поверхности сплавов Ni—Co—В. На рис. 2 приведены рентгенограммы свежесоздаденных покрытий Ni—Co—В. Дифракционные пики, соответствующие кубической гранецентрированной (ГЦК) решетке никеля, наблюдаются для сплавов Ni—Co(30) и Ni—Co—В. Включение бора приводит к перераспределению интенсивностей рефлексов: преимущественным направлением роста кристаллитов становится [111], в отличие от Ni—Co(30),

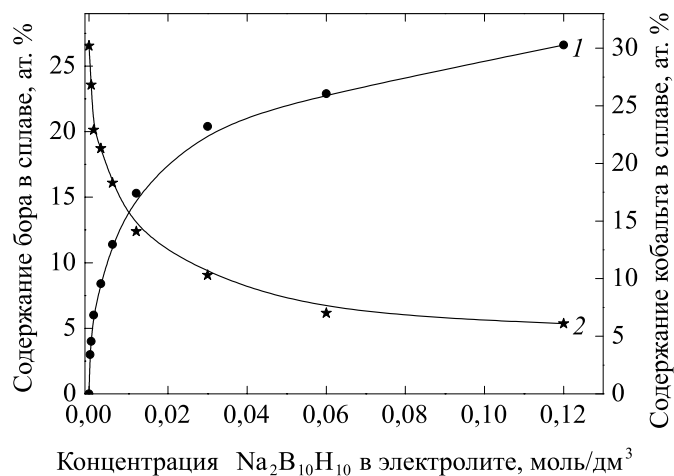


Рис. 1. Зависимость содержания бора (1) и кобальта (2) в сплаве Ni–Co–B от концентрации декагидро-κлозо-декабората натрия в электролите

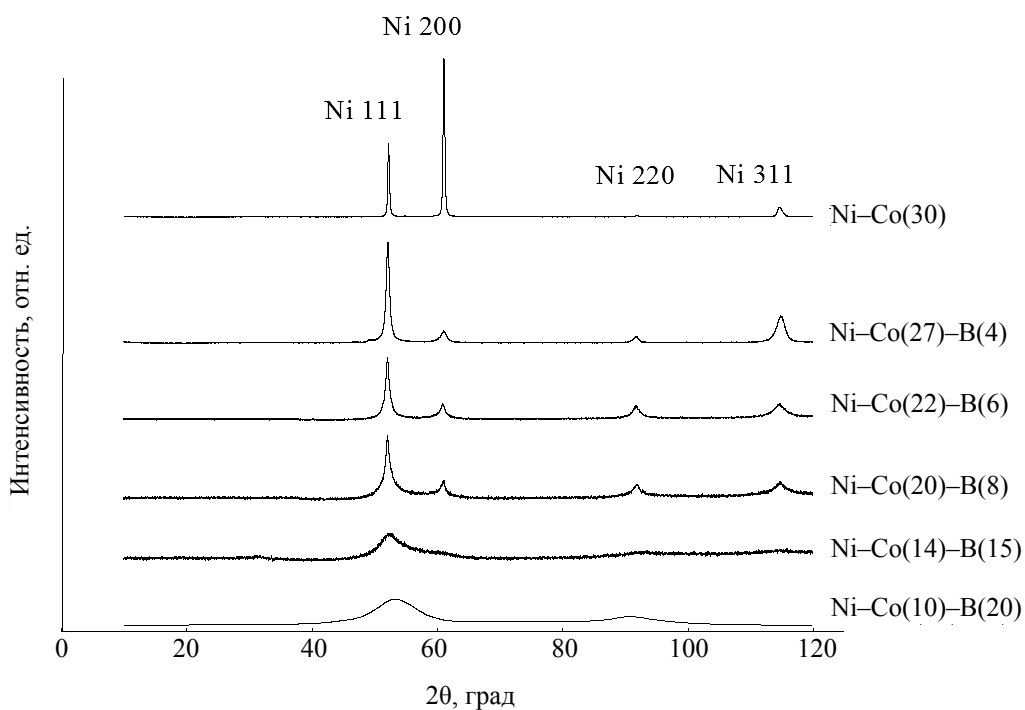


Рис. 2. Рентгенограммы покрытий Ni–Co(30) и Ni–Co–B

преимущественным направлением роста которого является [100]. С повышением содержания бора от 4 до 8 ат. % происходит увеличение физического уширения наблюдаемых рефлексов, что может быть связано либо с уменьшением размеров кристаллитов, либо с увеличением дефектности кристаллической решетки покрытий. В пользу второго предположения свидетельствует тот факт, что величина физического уширения рефлексов пропорциональна тангенсу угла рассеяния ($\beta \sim \text{tg}\theta$). Это указывает на присутствие в покрытии дальнедействующих полей атомных смещений, связанных с дефектами кристаллической решетки (дислокации, вакансии, примесные атомы) [35]. На рентгенограмме покрытия Ni–Co(20)–B(8) на фоне основных рефлексов в интервале углов 2θ от 45° до 65° наблюдается появление размытого гало (см. рис. 2), что свидетельствует о формировании двухфазной системы, состоящей из кристаллической фазы на основе ГЦК решетки никеля и аморфной фазы. На рентгенограмме покрытий Ni–Co(14)–B(15) и Ni–Co(10)–B(20) регистрируется только размытое гало, характерное для аморфных материалов.

Было исследовано влияние содержания бора на параметры элементарной ячейки сплавов Ni–Co–B. Легирование сплава Ni–Co(30) 4 атомными процентами бора приводит к уменьшению параметра решетки a от 0,3526 до 0,3519 нм. Этот факт, как и в случае сплава Ni–B [2], может быть связан с замещением атомов никеля и/или кобальта на атомы бора с меньшим атомным радиусом. Однако расчет параметра кристаллической решетки сплава Ni–Co(27)–B(4), проведенный в предположении замещения атомов никеля и кобальта атомами бора, дает существенно более низкие значения a (0,3498 нм). Известно, что небольшие атомы бора могут занимать октаэдрические пустоты в ГЦК решетке никеля, поэтому можно полагать, что поликристаллическое покрытие Ni–Co(27)–B(4) представляет собой твердый раствор бора в ГЦК решетке никеля замещенно-внедренного типа. Несмотря на то что в случае сплавов Ni–B и Ni–Co–B не соблюдаются правило Юм-Розери для твердых растворов замещения и объемно-размерный критерий Хэгга для растворов внедрения, формирование сплава замещенно-внедренного типа становится возможным по причине того, что электрохимическое осаждение является неравновесным процессом. В литературе имеются сведения о нарушении вышеприведенных правил при формировании металлических сплавов в неравновесных условиях [36, 37]. Увеличение концентрации бора в покрытиях до 6 ат. % не приводит к изменению параметра решетки a , хотя, как было отмечено выше, дефектность кристаллической решетки увеличивается.

На рис. 3 приведены микрофотографии поверхности электроосажденных покрытий. Включение бора в сплав Ni–Co(30) и увеличение его концентрации приводят к существенному изменению морфологии поверхности: исчезают явно выраженные, как в случае сплава Ni–Co(30), элементы кристаллической структуры, поверхность становится более гладкой и однородной.

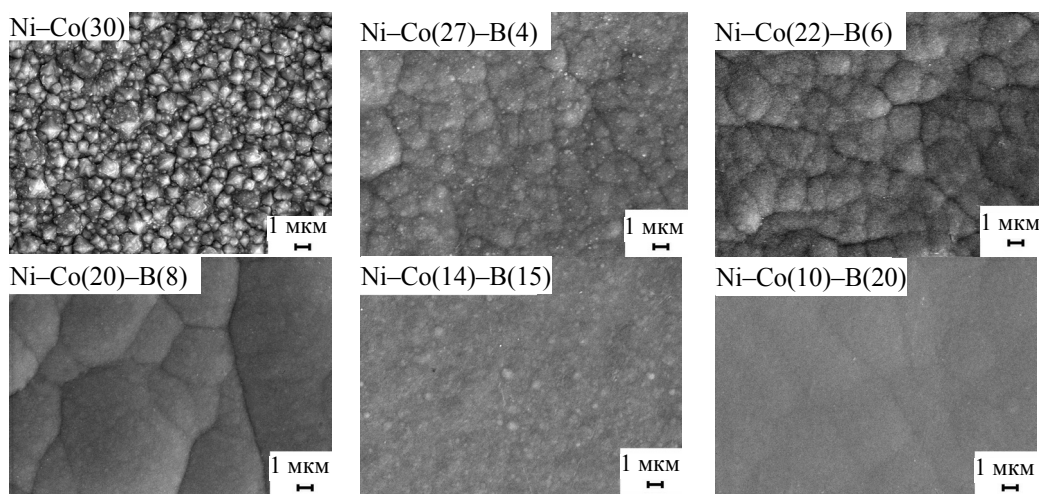


Рис. 3. Микрофотографии поверхности свежесоздаваемых покрытий
Ni-Co(30) и Ni-Co-B

Электрохимическое поведение сплавов Ni-Co-B в нейтральном растворе NaCl. На рис. 4 представлены потенциодинамические поляризационные кривые, отражающие поведение покрытий Ni-Co(30) и Ni-Co-B с различным содержанием бора в 3,5 % растворе NaCl. На катодных поляризационных кривых в области потенциалов от коррозионного потенциала до $(-0,95) - (-1,0)$ В

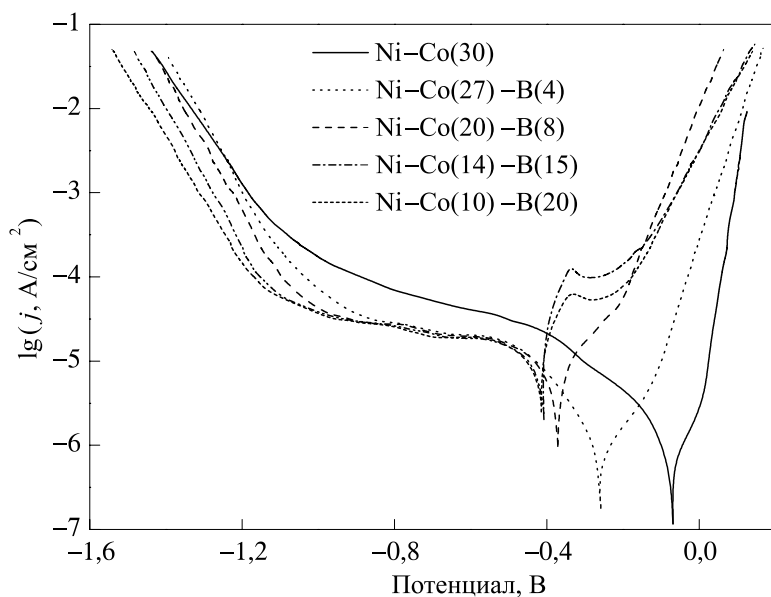


Рис. 4. Поляризационные кривые сплавов Ni-Co(30)
и Ni-Co-B в 3,5 % растворе NaCl

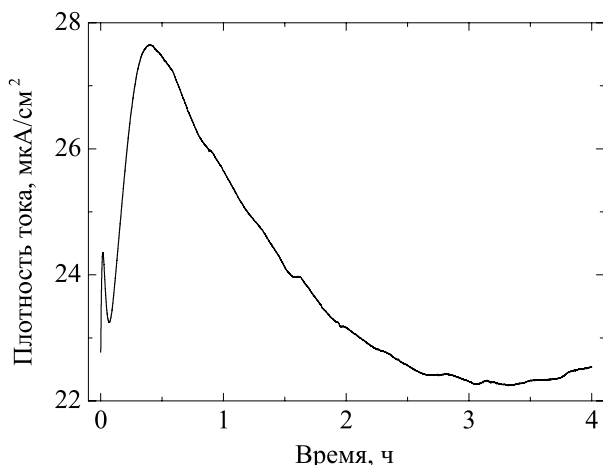


Рис. 5. Зависимость плотности тока от времени, полученная при анодном окислении покрытия Ni–Co(10)–B(20) в 3,5 % растворе NaCl при фиксированном потенциале $-0,29$ В

0 В — характеризуется низкими анодными токами (несколько микроампер на 1 см^2). Во второй области наблюдается резкое повышение тока с увеличением потенциала (см. рис. 4). Включение бора в сплав Ni–Co(30) и увеличение его содержания приводят к следующим изменениям: коррозионный потенциал смещается в более отрицательную область, анодные токи, соответствующие первой области потенциалов, увеличиваются, тафелевский наклон кривой, соответствующей второй области потенциалов, понижается. Наиболее заметное повышение тока в первой области потенциалов наблюдается для аморфных покрытий Ni–Co(14)–B(15) и Ni–Co(10)–B(20), причем на анодных кривых для этих сплавов появляется ступенька тока.

Чтобы пролить свет на причины повышения анодного тока в этой области потенциалов, были выполнены хроноамперометрические измерения. На рис. 5 представлено изменение тока во времени при фиксированном потенциале $-0,29$ В, выбранном в области потенциалов, где наблюдается ступенька тока для покрытия Ni–Co(10)–B(20). После остановки развертки потенциала наблюдается сложный характер зависимости тока от времени: первоначально ток продолжает расти во времени, затем резко падает, далее снова растет и затем начинает постепенно понижаться до достижения квазистационарного значения. Исследование морфологии поверхности покрытия Ni–Co(10)–B(20) после 4 ч поляризации в потенциостатическом режиме показало, что на поверхности сплава появляются нанокристаллиты игольчатой формы (рис. 6). Для выяснения природы формирующихся нанокристаллитов были записаны спектры комбинационного рассеяния от поверхности этих сплавов до и после

наблюдается плато предельного тока, соответствующее процессу восстановления кислорода. В более отрицательной области потенциалов происходит значительное повышение плотности тока (j), связанное с реакцией выделения водорода. С ростом содержания бора в покрытиях Ni–Co–B перенапряжение выделения водорода незначительно увеличивается. На анодной поляризационной кривой для сплава Ni–Co(30) можно выделить две характерные области потенциалов. Первая область — от коррозионного потенциала ($-0,06$ В) до

анодной поляризации, которые представлены на рис. 7. В то время как в спектре свежесажженного сплава Ni–Co(10)–B(20) пики отсутствуют (рис. 7, а), в спектре анодно поляризованного покрытия появляются два пика с максимумами при 468 и 527 см⁻¹ (рис. 7, б). Следует отметить, что сходные КР-пики наблюдаются также и в спектре сплава Ni–Co(10)–B(20) после длительного выдерживания в 3,5 % растворе NaCl без поляризации (рис. 7, в) и могут быть отнесены, как будет далее показано, к наличию смешанных гидроксидов никеля и кобальта.

Принимая во внимание полученные результаты и литературные данные, можно предположить следующую интерпретацию ступеньки анодного тока для покрытий Ni–Co–B в области потенциалов ~ -0,3 В. Малые токи в этой области потенциалов для покрытия Ni–Co(30) свидетельствуют о пассивации его поверхности, которая обеспечивается за счет формирования поверхностной тонкой пленки, состоящей из оксидов-гидроксидов никеля и кобальта. Известно, что бор оказывает дестабилизирующее влияние на процесс формирования пассивной пленки на никеле [38, 39], что может приводить к значительному увеличению анодного тока в пассивной области, сопровождающемуся формированием на поверхности сплава слоя оксидов-гидроксидов кобальта и никеля.

Для получения дополнительной информации о коррозионном поведении сплавов Ni–Co–B были проведены длительные иммерсионные испытания в 3,5 % растворе NaCl с периодическим измерением спектров импеданса. На рис. 8 представлены типичные диаграммы Боде и Найквиста после 25 и 170 ч выдерживания покрытий в хлоридсодержащем растворе. Диаграммы Найквиста для всех покрытий имеют форму слабо искаженного полукруга. С увеличением времени выдерживания от 25 до 170 ч для поликристаллических покрытий Ni–Co(30) и Ni–Co(27)–B(4) полукруг на диаграммах Найквиста уменьшается, а для покрытий Ni–Co(20)–B(8) и Ni–Co(10)–B(20) – увеличивается. На диаграммах Боде наблюдается одна постоянная времени в исследованном частотном диапазоне, что свидетельствует о лимитировании процесса коррозии стадией переноса заряда. Для интерпретации импедансных спектров была использована эквивалентная схема, состоящая из сопротивления раствора (R_s), подключенного последовательно с параллельно соединенными емкостью двойного слоя (Q_{dl}) и сопротивлением переноса заряда (R_{ct}). В использованной эквивалентной схеме емкость двойного слоя C_{dl} представлена постоянным фазовым элементом Q_{dl} , который описывает отклонение от идеального емкостного поведения вследствие гетерогенности поверхности электродов [2].

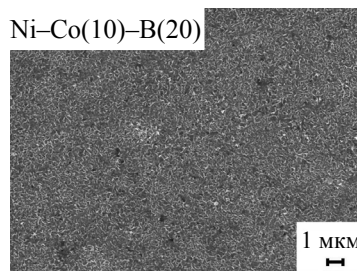


Рис. 6. Микрофотография поверхности покрытия Ni–Co(10)–B(20) после анодного окисления в 3,5 % растворе NaCl в течение 4 ч при фиксированном потенциале -0,29 В

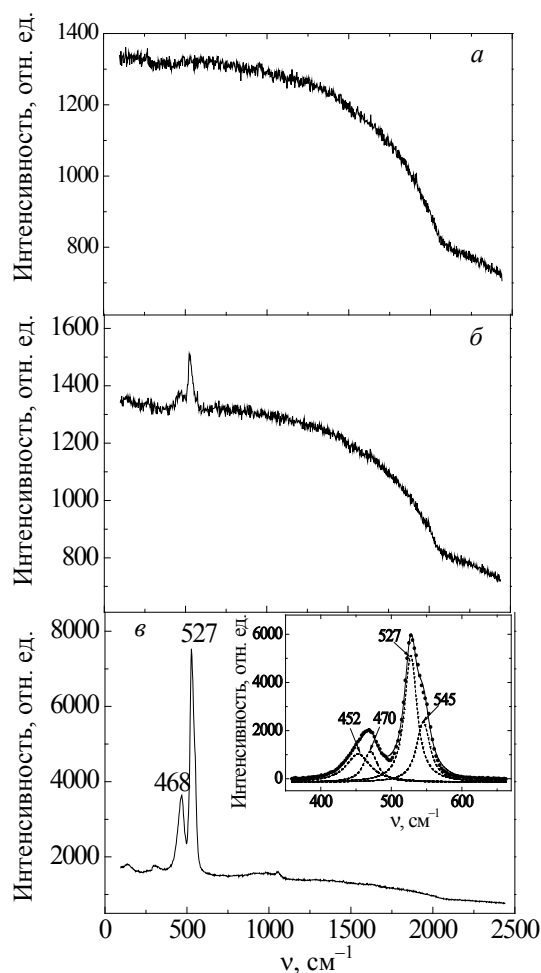


Рис. 7. Спектры КР-покрытия Ni-Co(10)-B(20): свежесозданного (а), после анодного окисления в 3,5 % растворе NaCl при потенциале $-0,29$ В в течение 4 ч (б), после выдерживания при потенциале разомкнутой цепи в течение 550 ч (в).

На вставке показано математическое разложение спектра покрытия Ni-Co(10)-B(20), приведенного на рис. 7, в

да заметно не меняется во времени, а после 300 ч выдерживания начинает незначительно снижаться.

Первоначальный резкий рост R_{ct} для покрытий Ni-Co(30) и Ni-Co-B с малым содержанием бора может быть связан с образованием компактной пассивирующей пленки на поверхности металла. Исследование поверхности

Зависимость рассчитанного из эквивалентной схемы сопротивления переноса заряда от времени выдерживания покрытия в хлоридсодержащем растворе приведена на рис. 9. Как Ni-Co(30), так и тройные сплавы Ni-Co-B сразу после погружения в хлоридсодержащий раствор демонстрируют сравнительно низкое поляризационное сопротивление ($4\text{--}11 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$) (рис. 9, вставка). В первые часы иммерсионного тестирования величина R_{ct} резко возрастает для покрытий Ni-Co(30) и Ni-Co-B с содержанием бора 4 ат. % и слабо меняется для аморфных покрытий. Такой начальный рост сопротивления переноса заряда для образцов с малым содержанием бора может быть связан с формированием плотной оксидной пассивирующей пленки на поверхности сплавов, что хорошо согласуется с ранее приведенными результатами (см. рис. 4). Изменение R_{ct} при дальнейшем увеличении продолжительности иммерсионного тестирования зависит в значительной степени от состава тестируемых покрытий. Так, для сплавов Ni-Co(30) и Ni-Co(27)-B(4) сопротивление переноса заряда продолжает расти до высоких значений ($1600 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ для Ni-Co(30) и $400 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ для Ni-Co(27)-B(4)), а затем после 50–70 ч выдерживания в агрессивной среде резко падает (см. рис. 9). Затем сопротивление переноса заряда

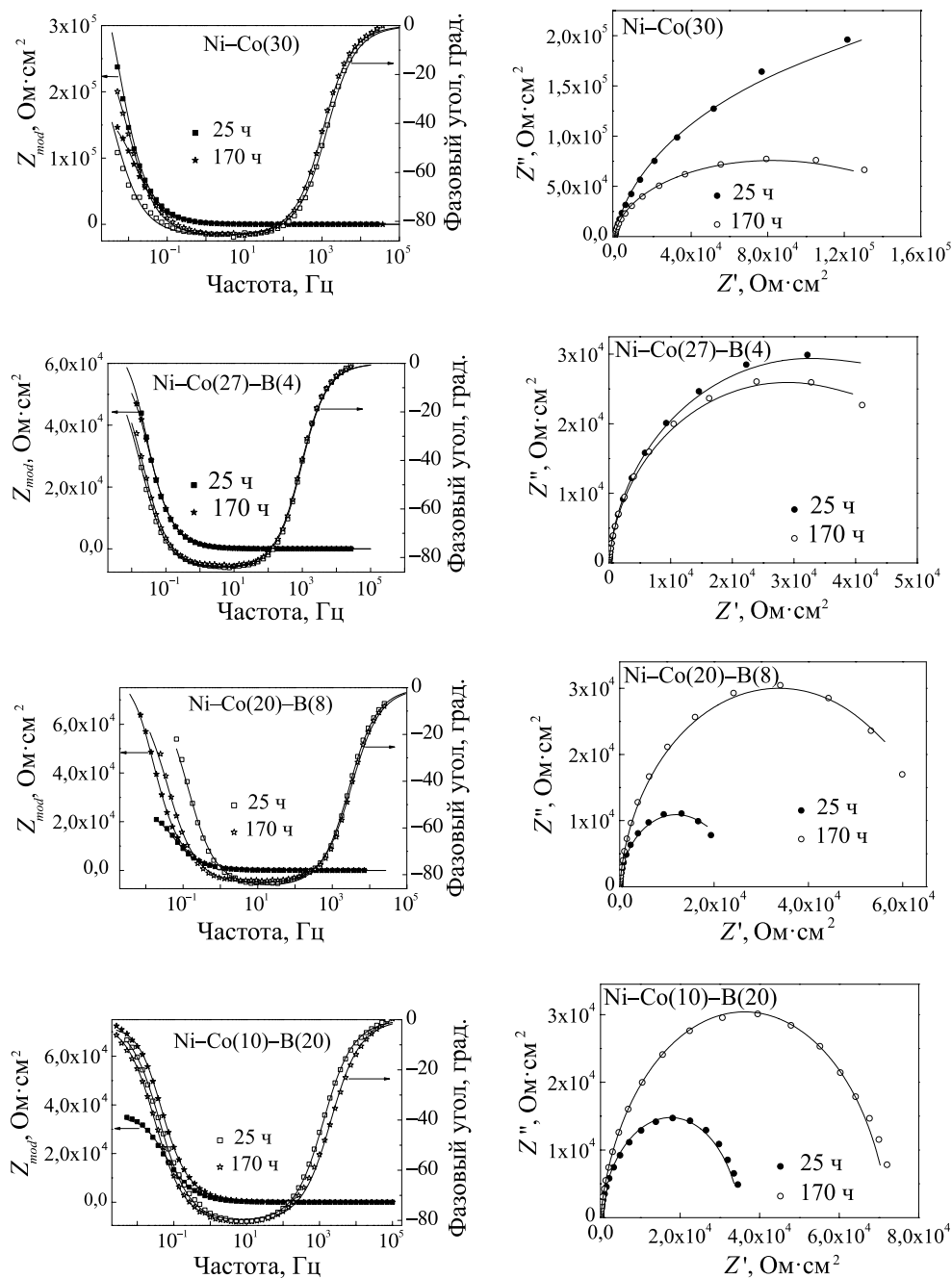


Рис. 8. Диаграммы Бode и Найквиста для сплавов Ni-Co(30) и Ni-Co-B с различным содержанием бора после 25 и 170 ч выдерживания в 3,5 % растворе NaCl

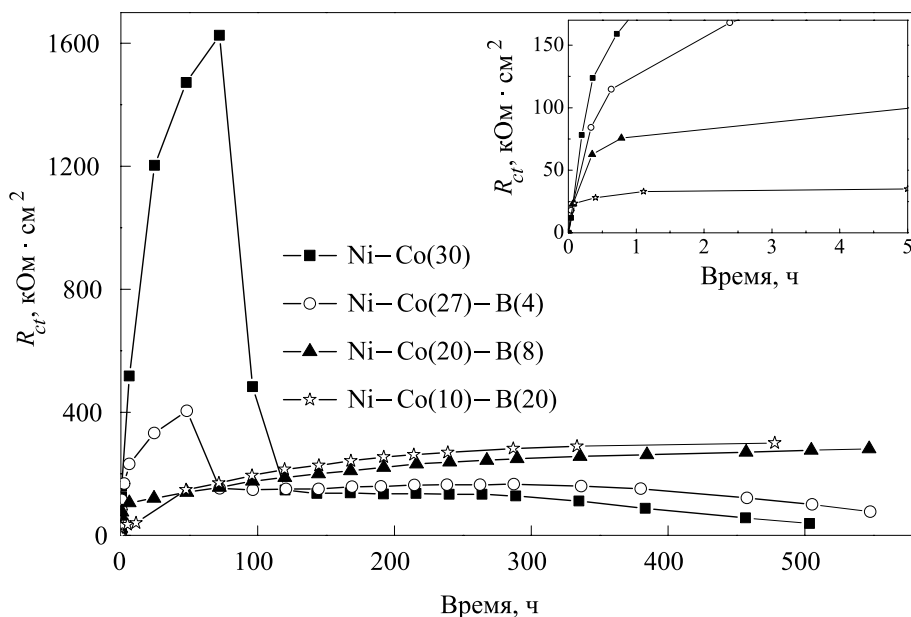


Рис. 9. Зависимость сопротивления переноса заряда покрытий Ni-Co(30) и Ni-Co-B с различным содержанием бора от времени выдерживания в 3,5 % растворе NaCl.

На вставке показано изменение R_{ct} в первые часы коррозионных испытаний

этих покрытий методом сканирующей электронной микроскопии показало, что их морфология заметно не меняется в процессе иммерсионных испытаний, свидетельствуя о том, что образующаяся пассивирующая пленка очень тонкая (рис. 10). Последующее резкое понижение R_{ct} может быть связано с питтинговой коррозией. Хотя эти сплавы имеют плотную микро- либо нанокристаллическую структуру, коррозионно-активные хлорид-ионы из раствора могут постепенно диффундировать к медной подложке по границам зерен, мельчайшим порам либо микротрещинам в покрытии и инициировать коррозионный процесс, приводя к образованию коррозионных питтингов на поверхности, что было подтверждено при изучении поверхности сплавов после нескольких дней выдерживания в хлоридсодержащей среде.

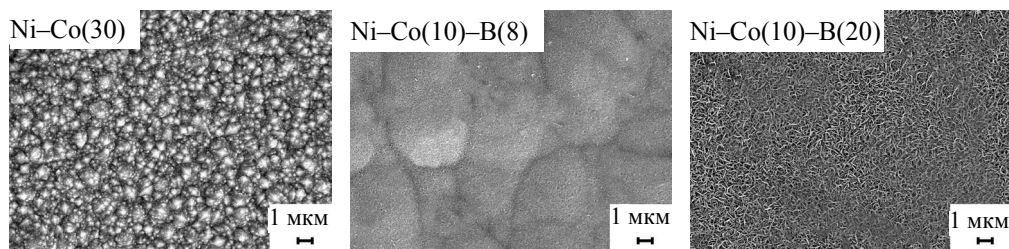


Рис. 10. Микрофотографии поверхности покрытий Ni-Co(30) и Ni-Co-B после выдерживания в 3,5 % растворе NaCl в течение 550 ч

Иное поведение наблюдается для аморфных покрытий Ni–Co–В с высоким содержанием бора. Хотя в первые часы коррозионного тестирования эти покрытия характеризуются более высокой коррозионной активностью, с увеличением времени выдерживания образцов в агрессивной среде сопротивление переносу заряда плавно возрастает и даже превышает значения R_{cr} , наблюдающиеся для покрытий Ni–Co(30) и Ni–Co(27)–В(4) после 120 ч тестирования (см. рис. 9). СЭМ-исследование аморфных покрытий Ni–Co–В, подвергнувшихся длительным коррозионным испытаниям, показало наличие на их поверхности пленки из продуктов коррозии с выраженной игольчатой наноструктурой (см. рис. 3 и 10), в то время как крупные очаги коррозии на таких покрытиях отсутствуют.

На рис. 7, в представлен КР-спектр такой пленки, сформированной на поверхности сплава Ni–Co(10)–В(20) после выдерживания в хлоридсодержащем растворе при потенциале разомкнутой цепи в течение 550 ч. Как видно из спектра, в области частот от 400 до 600 см^{-1} наблюдаются два интенсивных ассиметричных пика при 468 и 527 см^{-1} , а также малоинтенсивные пики в областях 305–315 см^{-1} и 900–1100 см^{-1} . Математическое разложение интенсивных пиков соответствует суперпозиции четырех функций Гаусса, центрированных при 452, 470, 527 и 545 см^{-1} (рис. 7, в, вставка). Анализ литературных данных, касающихся природы продуктов коррозии сплавов Ni–Co в нейтральных хлоридсодержащих средах, позволил сделать предположение, что продуктами коррозии аморфных покрытий Ni–Co–В являются смешанные гидроксиды никеля и кобальта [40–44]. Сопоставление полученных нами КР-спектров с литературными данными [40–42, 44] подтвердило это предположение. Похожие КР-спектры были ранее получены [40, 41, 44] для гидроксида никеля(II), замещенного кобальтом. Было показано, что Co замещает Ni в кристаллической решетке $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, что приводит к значительному росту интенсивности полосы в области частот 515–530 см^{-1} по сравнению с полосой в области 450–460 см^{-1} [40, 41, 44]. Полоса при 130–150 см^{-1} может быть отнесена к E -типу колебаний решетки Ni–OH [43]. Пики при 470 и 542 см^{-1} характерны для α -фазы $\text{Ni}(\text{OH})_2$, пики при 452 и 527 см^{-1} – для дефектной решетки $\beta\text{-Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$ [41, 43]. Широкие пики при 900–1100 см^{-1} , по-видимому, являются гармоническими обертонами интенсивных пиков в области частот 400–600 см^{-1} .

Таким образом, понижение коррозионной активности аморфных покрытий Ni–Co–В может быть связано с формированием и ростом компактной пленки из продуктов коррозии, представляющих собой гидроксиды никеля и кобальта. Хотя эта пленка полностью не препятствует воздействию агрессивных хлорид-ионов на сплав Ni–Co–В, она выполняет функцию диффузионного барьера для транспорта ионов из раствора к поверхности металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом электрохимического осаждения из сульфатно-хлоридного электролита получены покрытия Ni–Co и Ni–Co–В. Установлено, что использо-

вание декагидро-*клозо*-декабората натрия в качестве источника бора позволяет получать тройные сплавы Ni–Co–B с содержанием бора в диапазоне от 3 до 27 ат. % бора. Повышение содержания бора в покрытиях приводит к уменьшению содержания кобальта от 27 до 6 ат. %.

Установлено, что поликристаллические покрытия Ni–Co–B с содержанием бора 4–6 ат. % представляют собой твердый раствор бора в кубической границентрированной решетке никеля замещенно-внедренного типа. Повышение содержания бора приводит к трансформации поликристаллической структуры в аморфно-кристаллическую (8 ат. % бора) и далее в аморфную (15 ат. % бора и более).

Влияние бора на коррозионно-химическое поведение покрытий Ni–Co–B в нейтральной хлоридсодержащей среде (3,5 % раствор NaCl) имеет две противоположные тенденции. На начальных стадиях тестирования (50–70 ч) покрытия с малым содержанием бора (≤ 4 ат. %) проявляют низкую коррозионную активность из-за наличия на их поверхности тонкой оксидной пассивирующей пленки. Однако при длительном тестировании эти образцы подвергаются питтинговой коррозии из-за дефектности кристаллической структуры покрытия, что резко повышает скорость их коррозионного разрушения. Покрытия с высоким содержанием бора (15–20 ат. %) проявляют повышенную коррозионную активность на начальных этапах тестирования вследствие отрицательного влияния бора на защитные свойства оксидной пассивирующей пленки. Однако при длительном тестировании аморфные сплавы демонстрируют заметное снижение скорости коррозии из-за образования сравнительно плотной пленки из продуктов коррозии (оксидов-гидроксидов никеля и кобальта), что в сочетании с отсутствием питтинговой коррозии обеспечивает более высокую коррозионную устойчивость аморфных обогащенных бором покрытий по сравнению с поликристаллическими и аморфно-кристаллическими сплавами Ni–Co–B, содержащими меньшее количество бора (4–8 ат. %).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Выражаем благодарность кандидату физико-математических наук, доценту кафедры энергофизики физического факультета БГУ А. В. Мазанику за помощь при проведении исследований методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Lee K. H., Chang D., Kwon S. C. // *Electrochim. Acta*. 2005. Vol. 50. P. 4538–4543.
2. Bekish Yu. N., Poznyak S. K., Tsybulskaya L. S., Gaevskaya T. V. // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55. P. 2223–2231.
3. Бекиш Ю. Н., Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В. // *Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. Химия. Биология. География*. 2008. № 3. С. 9–13.
4. Бекиш Ю. Н., Гаевская Т. В., Ивашкевич Л. С., Цыбульская Л. С. // *Вестн. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук*. 2007. № 1. С. 36–40.
5. Цыбульская Л. С., Кукареко В. А., Бекиш Ю. Н. [и др.] // *Журн. прикл. химии*. 2008. Т. 81, вып. 9. С. 1479–1483.
6. Бекиш Ю. Н., Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С. [и др.] // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2010. Т. 46, № 3. С. 276–282.
7. Витязь П. А., Кукареко В. А., Цыбульская Л. С. [и др.] // *Трение и износ*. 2010. Т. 31, № 2. С. 159–167.

8. *Krishnaveni K., Sankara Narayanan T. S. N., Seshadri S. K.* // Mater. Chem. Phys. 2006. Vol. 99. P. 300–308.
9. *Contreras A., Leon C., Jimenez O.* [et al.] // Appl. Surf. Sci. 2006. Vol. 253. P. 592–599.
10. *Golodnitsky D., Rosenberg Yu., Ulis A.* // Electrochim. Acta. 2002. Vol. 47. P. 2707–2714.
11. *Saaki K. Y., Talbot J. B.* // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 142. P. 775–782.
12. *Matlosz M.* // J. Electrochem. Soc. 1993. Vol. 140. P. 2272–2279.
13. *Zech N., Podlaha E. J., Landolt D.* // J. Electrochem. Soc. 1999. Vol. 146. P. 2886–2891.
14. *Dahms H., Croll I. M.* // J. Electrochem. Soc. 1965. Vol. 112. P. 771–775.
15. *Bai A., Hu C.-C.* // Electrochim. Acta. 2002. Vol. 47. P. 3447–3456.
16. *Fan C., Piron D. L.* // Electrochim. Acta. 1996. Vol. 41. P. 1713–1719.
17. *Tian L., Xu J., Xiao S.* // Vacuum. 2011. Vol. 86. P. 27–33.
18. *Srivastava M., Selvi V. E., Grips V. K. W., Rajam K. S.* // Surf. Coating. Tech. 2006. Vol. 201. P. 3051–3060.
19. *Tian L., Xu J., Qiang C.* // Appl. Surf. Sci. 2011. Vol. 257. P. 4689–4694.
20. *Mehra N. C., Sharma S. K.* // Thin Solid Films. 1988. Vol. 156. P. 93–104.
21. *Cojocar P., Magagnin L., Gomez E., Valles E.* // J. Alloy. Compd. 2010. Vol. 503. P. 454–459.
22. *Gomez E., Ramirez J., Valles E.* // J. Appl. Electrochem. 1998. Vol. 28. P. 71–79.
23. *Lupi C., Dell'Era A., Pasquali M., Imperatori P.* // Surf. Coat. Technol. 2011. Vol. 205. P. 5394–5399.
24. *Hibbard G. D., Aust K. T., Erb U.* // Mater. Sci. Eng.: A. 2006. Vol. 433. P. 195–202.
25. *Hansal W. E. G., Tury B., Halmdienst M.* [et al.] // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 52. P. 1145–1151.
26. *Sankara Narayanan T. S. N., Stephan A., Guruskanthan S.* // Surf. Coat. Technol. 2004. Vol. 179. P. 56–62.
27. *Vargas J., Ramos C., Zysler R. D., Romero H.* // Physica B. 2002. Vol. 320. P. 178–180.
28. *Zysler R. D., Romero H., Ramos C. A.* [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. 2003. Vol. 266. P. 233–242.
29. *Wang H., Yu Z., Chen H.* [et al.] // Appl. Catal. Gen. 1995. Vol. 129. P. L143–L149.
30. *Yu Z.-B., Qiao M.-H., Li H.-X., Deng J.-F.* // Appl. Catal. Gen. 1997. Vol. 163. P. 1–13.
31. *Li H., Wu Y., Zhang J.* [et al.] // Appl. Catal. Gen. 2004. Vol. 275. P. 199–206.
32. *Campillo B., Sebastian P. J., Gamboa S. A.* [et al.] // Mater. Sci. Eng.: C. 2002. Vol. 19. P. 115–118.
33. *Gamboa S. A., Gonzalez-Rodriguez J. G., Valenzuela E.* [et al.] // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 51. P. 4045–4051.
34. *Onoda M., Shimizu K., Tsuchiya T., Watanabe T.* // J. Magn. Magn. Mater. 1993. Vol. 126. P. 595–598.
35. *Кривоглаз М. А.* Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев : Навукова думка, 1983.
36. *Bansal C., Gao Z. Q., Hong L. B., Fultz B.* // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76. P. 5961–5966.
37. *Kubalova L. M., Fadeeva V. I., Sviridov I. A.* // Rev. Adv. Mater. Sci. 2008. Vol. 18. P. 360–365.
38. *Lekatou A., Marinou A., Patsalas P., Karakassides M. A.* // J. Alloys Comp. 2009. Vol. 483. P. 514–518.
39. *Mitov M., Todorova R., Manev S. T., Popov A.* // J. Mater. Sci. Lett. 1997. Vol. 16. P. 1712–1715.
40. *Audemer A., Delahaye A., Farhi R.* [et al.] // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144. P. 2614–2620.
41. *Deabate S., Fourgeot F., Henn F.* // Power Sources. 2000. Vol. 87. P. 125–136.
42. *Yan W., Wang D., Botte G. G.* // Electrochim. Acta. 2012. Vol. 61. P. 25–30.
43. *Hall D. S., Lockwood D. J., Poirier Sh.* [et al.] // J. Phys. Chem. A. 2012. Vol. 116. P. 6771–6776.
44. *Bernard M. C., Cortes R., Keddam M.* [et al.] // J. Power Sources. 1996. Vol. 63. P. 247–254.

Поступила в редакцию 20.12.2013.