как в пленках, полученных нами, эта величина в ряде случаев больше (см. таблицу).

Внимания заслуживает тот факт, что концентрация олова в сплаве, определявшаяся путем химического анализа, в случае пленок сплава толщиной до 10 мкм выше рассчитанной по параметрам кристаллической решетки твердого раствора, определенным в ходе рентгенографического исследования. Вместе с тем кристаллическое олово в виде отдельной фазы в пленках сплава не обнаружено. Отсюда следует, что в осажденных пленках сплава некоторая часть олова находится в составе аморфной фазы, причем это особенно характерно для тонких пленок.

Интересен также факт повышенного содержания олова в α-фазе по сравнению с суммарным содержанием олова в сплаве в целом, что характерно для пленок толщиной ~15 мкм и более, осажденных из растворов № 1 и 2 (см. таблицу). Поскольку обогащенной медью кристаллической фазы в этих пленках не обнаружено, неизбежным становится вывод о наличии в толстых пленках содержащей медь аморфной фазы.

Полученные данные об изменении как химического, так и фазового состава пленок сплава Cu-Sn по мере их роста свидетельствуют о протекании в процессе осаждения не только кристаллизационных процессов, но и процессов перераспределения олова и меди. Механизм этого явления требует специального изучения. Существование подобных изменений по мере роста пленок сплава может служить объяснением типичной для многих электроосажденных покрытий сложного состава плохой воспроизводимости внешнего вида, механических свойств и коррозионной устойчивости, поскольку не учитывается влияние на эти параметры толщины покрытий. Работа финансируется Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

1. Бондарь В. В., Гринина В. В., Павлов В. Н. // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. М., 1980. Т. 16. С. 151. 2. С hapman A. H., Hampshire W. B., Maykuth D. Y. // Plat. and Surface Finish. 1983. V. 70. № 12. Р. 40. 3. Lacoureller L. // Galvano-organo-trait. surface. 1992. V. 61. N 631. Р. 1005. 4. Burkhardt W.//Galvanotechnik. 1993. V. 84. N 8. P. 2585. 5. Jehn H. // Galvanotechnik. 1993. V. 84. N 10. Р. 3340. 6. Raub Ch. J., Baumgärtuer M. E. // Proc. 80th AESF Annu. Techn. Conf., Anaheim, Calif., June 21-24, 1993. Orlando, 1993. Р. 1121. 7. Тюрин Ю. М., Наумов В. И., Сазонтьева Т. В. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 2. С. 195.

1994. T. 30. № 2. C. 195.

8. Янкаускас Р., П., Нугарайте М. // Тр. Лит. АН. Сер. Б. 1978. Т. 2 (105). С. 49.

9. Тотіс Е. А., Вегпаг d. J. L. // Anal. Chem. 1962. V. 34. N 6. Р. 632. 10. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов: В 2 т. М., 1962. T. 2. C. 676.

УДК 621.793

И. Г. НОВОТОРЦЕВА, Т. В. ГАЕВСКАЯ

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БОРА НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ поведение пленок никель - бор

The electrochemical - corrosion behavior of Ni-B films have been investigated. It is shown that corrosion potential and current depends on the boron content in the Ni-B alloys.

Одним из основных требований, предъявляемых к функциональным пленочным покрытиям, является их коррозионная стойкость. Для прогнозирования коррозионного поведения таких покрытий необходимо исследовать кинетику их растворения и выявить особенности специфичных для них коррозионно-электрохимических процессов. Как правило, поведение легированных покрытий является более сложным, чем чистых металлов. Можно ожидать, что в этом случае основную роль будут играть химический и фазовый состав, а также текстура и дисперсность покрытий. Механизм растворения чистого никеля в различных средах изучен достаточно подробно [1]. Что касается пленок никель-бор, то на основании имеющихся данных [2, 3] трудно сделать однозначный вывод о характере влияния бора на их коррозионную стойкость. В связи с этим в рамках данной работы было исследовано коррозионно-электрохимическое поведение пленок никель-бор с различным содержанием бора и проведено сопоставление их структуры, состава и коррозионной стойкости.

Кривые анодной поляризации пленок снимали потенциодинамически (2 мВ/с) на потенциостате П5848. Потенциалы приведены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый, а рабочего — никелевый или никель-бор, нанесенный из сернокислого электролита никелирования следующего состава, г/л: NiSO₄·7H₂O — 180, NiCl₂·6H₂O — 30, H₃BO₃ — 30, Na₂B₁₀H₁₀ — 0,05—2,0 при температуре 50 °С и катодной плотности тока i = 2 A/дм² на поверхность стали. Рабочая поверхность электрода 1 см², нерабочие участки изолировали химически стойким лаком. Все измерения проводили при температуре 20±1°С при естественной аэрации без перемешивания раствора. Исследование проводили в 1н растворах HCl и H₂SO₄. Построением тафелевской зависимости E-lgi и экстраполяцией кривых в точку пересечения анодной и катодной составляющих определяли ток коррозии (ik) и потенциал коррозии (Ek). Количество никеля и бора контролировали с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра «Plasma-100». Поверхностный состав пленок изучали методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе «ЭСКАЛАБ-5», а морфологию поверхности с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-35 С.



Рис. 1. Анодные (1—7) и катодные (1'—7') поляризационные кривые в 1н H₂SO₄ пленок никель-бор с содержанием бора (ат. %): 1,1'-0; 2,2'-4; 3,3'-6; 4,4'-12; 5,5'-18; 6,6'-23; 7,7'-30

На рис. 1 и 2 представлены поляризационные кривые зависимости плотности тока от потенциала пленок никеля и пленок никель-бор в растворах H_2SO_4 , HCl, из которых следует, что присутствие бора в пленках в большей степени оказывает влияние на анодный процесс растворения никеля и в меньшей — на катодный процесс выделения водорода. В 1н H_2SO_4 анодная поляризационная кривая никеля, не содержащего бора, представляет собой типичную кривую растворения [4], на которой можно выделить несколько участков (рис. 1, кривая 1).

Участок кривой в области потенциалов — 0,2 - 0 В соответствует области активного растворения, в которой скорость анодного процесса растет с увеличением потенциала. В интервале потенциалов 0 - + 0,2 В наступает заметное торможение процесса растворения из-за образования на поверхности оксидных пленок, которое переходит затем в достаточно протяженную область пассивации (0,2—1,35 В). Скорость растворения в этой области минимальна и составляет 0,04 мА/см². Начиная с потенциала 1,35 В на анодной кривой вновь появляется тафелевский участок роста тока с увеличением потенциала, связанный с растворением пассивного слоя. Соосаждение бора с никелем приводит к изменению вида поляризационных кривых.



Рис. 2. Анодные (1--7) и катодные (1'--7') поляризационные кривые в 1н HCl пленок никель-бор с содержанием бора (ат.%): 1,1'-0; 2,2'-4; 3,3'-6; 4,4'-12; 5,5'-18; 6,6'-23; 7,7'-30

Для пленок с содержанием бора от 4 до 12 ат.% (рис. 1, кривые 2, 3, 4), характеризующихся, согласно данным проведенного ранее рентгенографического исследования [5], микрокристаллической структурой и представляющих собой твердый раствор бора в никеле, увеличение содержания бора в пленках приводит к сдвигу пика активного растворения на анодных поляризационных кривых в положительную сторону и уменьшению максимальных токов, что свидетельствует о снижении скорости коррозии в этой области потенциалов (от $3 \cdot 10^{-3}$ мА/см² в случае чистого никеля до $3,5 \cdot 10^{-4}$ мА/см² для пленок с содержанием бора 12 ат.%) (таблица). Одновременно с этим наблюдается уменьшение области пассивации и возрастание токов в пассивной области (от 0,04 до 0,08 мА/см² соответственно для пленок никеля и пленок никель-бор).

При переходе пленок в аморфное состояние (содержание бора 18-30 ат.%) (рис. 1, кривые 5, 6, 7) также наблюдается сдвиг пиков активного растворения в область положительных потенциалов, однако предельные токи в этом случае возрастают с увеличением содержания бора в пленках (от 1,7 до 3,5 мА/см²). Для данных пленок наблюдается дальнейшее уменьшение области пассивации и возрастание токов в пассивной области, что свидетельстует об ухудшении пассивационных свойств покрытия с ростом содержания в нем бора. Таким образом, коррозионно-электрохимическое поведение исследуемых образцов в 1 н H₂SO₄ показало, что скорость анодного растворения в активном состоянии пленок пикель-бор с максимальным содержанием бора 30 ат.% самая низкая, практически не наблюдается их пассивирования по сравнению с несодержащим бора никелем, который характеризуется самой протяженной областью пассивации (от 0,2 до 1,35 В) и самой высокой скоростью растворения в активной области.

Торможение аподного процесса в области потенциалов активного растворения пленок Ni-B по сравнению с чистым никелем и уменьшение пассивной области можно связать с особенностями микроструктуры данных пленок [6]. Пленки никеля, не содержащие бора, кристаллизуются в виде четырехгранных пирамид неправильной формы, средний размер которых составляет 1—2 мкм. Их анодное растворение идет преимущественно по границам зерен (межкристаллитная коррозия), которые являются наиболее слабыми участками поверхности. Кроме того, грани, образующие пирамиды кристаллов никеля, имеют большое количество атомных ступеней, выходов дислокаций и других дефектов, которые также могут вносить вклад в растворение. Большая протяженность границ зерен способствует усиленной адсорбции кислорода воды, что облегчает переход пленок никеля в пассивное состояние.

Содержание бора, ат.%	1 н H ₂ SO ₄		1 н HCl	
	Е <u>к</u> , В	i _k , mA/см ²	E _k , B	i _k , mA/см ²
0	- 0,22	$3 \cdot 10^{-3}$	- 0,3	$5 \cdot 10^{-7}$
4	- 0,2	$1,5 \cdot 10^{-3}$	- 0,29	$2,2 \cdot 10^{-7}$
6	- 0,19	$8,7 \cdot 10^{-4}$	- 0,27	$3,1 \cdot 10^{-8}$
12	- 0,18	$3,5 \cdot 10^{-4}$	- 0,26	1, 2 · 10 ⁻⁸
18	- 0,17	$2,2 \cdot 10^{-4}$	- 0,25	9,2 · 10 ⁻⁹
23	- 0,16	$1,5 \cdot 10^{-4}$	- 0,23	8 · 10 ⁻⁹
30	- 0,15	1,0 · 10 ⁻⁴	- 0,22	7, 5 · 10 ⁻⁹

Потенциалы коррозии (E_k) и токи коррозии (i_k) пленок никель-бор с различным содержанием бора

Результаты электронно-микроскопического исследования поверхности пленок Ni-B с содержанием бора 6 ат.% свидетельствуют об отсутствии кристаллической формы. Поверхность состоит из шарообразных агломератов, которые, в свою очередь, образованы большим количеством мелких частиц. Увеличение количества бора до 30 ат.% приводит к уменьшению размеров частиц, составляющих агломераты, и сглаживанию поверхностного рельефа по сравнению с никелем, что тормозит переход пленок в пассивное состояние. Следует отметить, что растворение пленок никель-бор, в отличие от пленок никеля, протекает по механизму питтинговой коррозии. Количество и размер питтинговых углублений уменьшается с увеличением количества бора в пленках.

Анодное поведение пленок никель-бор в растворе 1н HCl отличается от анодного поведения пленок в растворе 1н H₂SO₄ (см. рис. 2). В области потенциалов -0,2-+0,1 В наблюдается активное растворение как чистого никеля, так и никеля, легированного бором, независимо от его содержания. Смещение анодных кривых в область положительных потенциалов свидетельствует о замедлении процесса растворения с ростом содержания бора в пленках. Потенциал коррозии в 1 н HCl изменяется от -0,3 В в случае пленок никеля до -0,22 В для пленок с содержанием бора 30 ат.%, а токи коррозии уменьшаются соответственно от $5 \cdot 10^{-7}$ до $7,5 \cdot 10^{-9}$ мA/см² (см. таблицу).

Результаты проведенного исследования с использованием метода РФЭС свидетельствуют о том, что поверхность пленок никель-бор после их анодного растворения в 1 н H_2SO_4 обогащается бором.

Соотношение В:Ni в повсрхностном слое аморфных пленок никель-бор (бора 30 ат.%) возрастает от 1,0 (для исходного образца) до 1,6 и 2,0 (для образцов, подвергавшихся анодному растворению в течение 5 мин при потенциале + 0,1 В и + 0,35 В соответственно). Сравнение формы линий Ni2p_{3/2} и B1s пленок Ni-B до и после их

Сравнение формы линий Ni2p_{3/2} и B1s пленок Ni-B до и после их анодного растворения показывает, что в спектре Ni2p_{3/2} исчезают линии окисленного состояния никеля (Ni₂O₃, NiO, Ni(OH)₂ с E_{cb} = 856,2 эB, 854,5 и 855,2 эB соответственно) (рис. 3). Никель в поверхностном слое присутствует только в виде Ni⁰ (E_{cb} = 852,6 эB). Бор, в отличие от никеля, после коррозионного воздействия присутствует как в окисленном (E_{cb} = 190—193 эB), так и в неокисленном состояниях (E_{cb} = 188,1 эB), характерных для исходных пленок никель-бор (см. рис. 3). В то же время выдерживание пленок никель-бор в катодной области потенциалов (-0,7 B), в которой протекает процесс выделения водорода, приводит к уменьшению соотношения B:Ni до 0,75. При этом бор, как и никель, в поверхностном слое присутствует только в восстановленной форме (см. рис. 3). Из полученных результатов следует, что в анодной области потенциалов происходит растворение только никеля и его оксидов, поверхность обогащается бором, а в катодной — восстановление оксидных состояний как никеля, так и бора и уменьшение содержания бора на поверхности.



Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Ni2p_{3/2} и B1s на исходной поверхности пленки никель-бор до (1), после анодного растворения (2) (потенциал + 0,35 В, время 5 мин) и катодного растворения (3) (потенциал - 0,7 В, время 5 мин) в 1н H₂SO₄

Таким образом, проведенное исследование показало, что аморфные пленки никель-бор (18-30 ат.% бора) по сравнению с поликристаллическими пленками никеля и никель-бора (<18 ат.% бора) имеют более высокую коррозионную стойкость. С повышением содержания бора в пленках ток коррозии уменьшается, а потенциал коррозии смещается в область больших положительных значений.

1. Райчевский Г. М. // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. 1989. Т. 15. С. 3. 2. Weber J., Waser R. // Oberfläche Surface. 1985. V. 26. N 2. Р. 173. 3. Ракович Е. В., Гаевская Т. В. // Защита металлов. 1994. Т. 30. С.

575.

4. Томашов Н. Д. // Тамже. 1992. Т. 28. № 1. С. 31. 5. Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С. // Вестн. Белорус. ун-та. 1994. Сер. 2. № 2. С. 16. 6. Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В. // Тамже. 1995. Сер. 2. № 1.

C. 11.