

УДК 621.357.7

С. С. ПЕРЕВОЗНИКОВ,
Л. С. ЦЫБУЛЬСКАЯ, С. К. ПОЗНЯК

ЗАЩИТНАЯ СПОСОБНОСТЬ ХИМИЧЕСКИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ – ФОСФОР В ХЛОРИДСОДЕРЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

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

Методом импедансной спектроскопии исследована защитная способность покрытий никель – фосфор с различным содержанием фосфора, осажденных химическим и электрохимическим методами на стальную подложку, при испытаниях в нейтральном 3,5 % растворе NaCl. Показано, что электрохимически осажденные аморфно-кристаллические (10,0 ат. % Р) и аморфные (21,5 ат. % Р) покрытия никель – фосфор толщиной 20 мкм надежно защищают углеродистую сталь от коррозии благодаря высокой коррозионной стойкости самого сплава Ni–Р, обусловленной образованием тонкой плотной пассивирующей пленки, а также из-за отсутствия пор и микротрещин в таких покрытиях. В то же время покрытия Ni–Р (5,5 ат. % Р) кристаллической структуры склонны к питтинговой коррозии. Химически осажденные аморфно-кристаллические покрытия (10,0 ат. % Р) проявляют высокую коррозионную активность, растворяясь в 3,5 % растворе NaCl.

The protective ability of electroless and electrodeposited nickel – phosphorus coatings with different phosphorus content on a mild steel substrate has been studied in 3,5 % NaCl solution by impedance spectroscopy method. Amorphous–crystalline and amorphous Ni–P coatings 20 μm thick containing 10,0 and 21,5 at. % P, respectively, obtained by electrodeposition were shown to protect reliably mild steel against corrosion due to their high corrosion resistance and nonporous structure. The crystalline Ni–P coatings were found to be susceptible to pitting corrosion. Electroless Ni–P coatings demonstrate enhanced corrosion activity, being dissolved in 3,5 % NaCl solution during immersion testing.

Ключевые слова: коррозия; защитная способность; химическое осаждение; электрохимическое осаждение; покрытия Ni–Р; импедансная спектроскопия.

Keywords: corrosion; protective ability; electroless deposition; electrodeposition; Ni–P coatings; impedance spectroscopy.

Широкое применение в машиностроении приобретают сплавы типа металл–металлоид благодаря комплексу свойств, превосходящих свойства чистых металлов. В частности сплав никель – фосфор обладает повышенной твердостью,

износостойкостью и коррозионной устойчивостью [1]. Сплавы Ni–P могут быть получены различными методами: вакуумным напылением, осаждением из паровой фазы; из расплава — вытягиванием, быстрым охлаждением; из растворов — химическим осаждением и электроосаждением. Для получения защитных антикоррозионных покрытий сплавом Ni–P наиболее часто используются методы химического и электрохимического осаждения. Химический метод позволяет получать равномерные покрытия на изделиях сложной формы, плотные, без дендритов. Вместе с тем растворы химического осаждения склонны к саморазложению. Для получения покрытий с заданной толщиной и удовлетворительного качества необходимо регулировать температуру раствора с точностью до $\pm 2^\circ\text{C}$ и корректировать его по убывшим компонентам. Особые требования предъявляются к материалу покрываемых деталей и состоянию их поверхности для обеспечения ее каталитической активности. Электрохимический метод нанесения покрытий Ni–P лишен этих недостатков, однако во избежание образования дендритов необходимо строго контролировать pH раствора [2]. Так как электролиты никелирования обладают низкой рассеивающей способностью для нанесения равномерных покрытий на детали сложной формы, нужно использовать экраны и аноды специальной формы. Таким образом, в зависимости от материала детали, ее формы и размера предпочтительным является тот или иной метод нанесения покрытия.

Коррозионная стойкость является одним из наиболее ценных и изученных свойств покрытий Ni–P. В многочисленных работах показано, что такие покрытия являются устойчивыми в щелочных и нейтральных хлоридсодержащих средах [3, 4] и даже могут являться альтернативой хромовым покрытиям [5]. Защитная способность является комплексным понятием, включающим как собственно устойчивость покрытия в заданной среде, так и соотношение стандартных электродных потенциалов материалов подложки и покрытия, и, таким образом, для ее определения необходимо рассматривать систему подложка — покрытие. Метод импедансной спектроскопии позволяет проводить исследования защитной способности покрытий, так как он весьма чувствителен к состоянию их поверхности и способен детектировать образование на ней пассивных пленок, а также протекание активных коррозионных процессов [6]. Метод обеспечивает возможность проведения длительных коррозионных испытаний, так как является неразрушающим.

Как указывается многими авторами, коррозионная стойкость покрытий Ni–P существенно зависит от содержания в них фосфора [7, 8]. Сведений о зависимости защитной способности покрытий Ni–P на стальных подложках от содержания в них фосфора не имеется. Отсутствует также сопоставление защитных свойств покрытий Ni–P, полученных химическим и электрохимическим методами.

Целью данного исследования являлось изучение влияния содержания фосфора в покрытиях Ni–P, нанесенных на стальную подложку методом химического и электрохимического осаждения, на их защитную способность в нейтральной хлоридсодержащей среде с помощью импедансной спектроскопии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для осаждения покрытий использовали подложки из стали Ст3 ($3 \times 3 \text{ см}^2$), предварительно механически отполированные, химически обезжиренные в стандартном растворе с наложением ультразвука и протравленные в кислотном травителе. Электрохимическое осаждение покрытий Ni–P проводили из электролита состава (г/дм^3): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 180, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 10, H_3PO_4 – 10, KH_2PO_4 – 14, H_3PO_3 – 0,5–30, pH 2, при плотности тока 3 А/дм^2 , в термостатируемой ячейке при $60 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ и вертикальном колебании катода с частотой 30 мин^{-1} ; pH электролита в процессе осаждения поддерживали с помощью концентрированной H_2SO_4 [9]. Химическое осаждение покрытий Ni–P проводили из раствора состава (г/дм^3): $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 25, CH_3COONa – 15, глицин – 20, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 25, pH 5,1–5,2, при температуре $90 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ [10].

Содержание фосфора в покрытиях определяли колориметрически по образованию фосфорно-ванадиево-молибденового комплекса с помощью фотоколориметра КФК-2. Для проведения импедансометрических исследований к образцу с нанесенным покрытием с помощью эпоксидного клея приклеивали цилиндр из оргстекла диаметром 2 см и высотой 4 см, в который затем наливали 10 см^3 3,5 % раствора NaCl. Иммерсионные испытания проводили в течение 1000 ч, периодически выполняя электрохимические измерения. Образцы с покрытием служили в качестве рабочего электрода; противоэлектрод и электрод сравнения погружали в 3,5 % раствор NaCl, находящийся в цилиндре. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод, в качестве противоэлектрода – платиновую пластину площадью 4 см^2 . На время между электрохимическими измерениями верхнюю часть цилиндра закрывали с помощью тонкой гидрофобной пленки, предотвращающей испарение раствора, но не препятствующей проникновению воздуха в цилиндр. Спектры импеданса регистрировали с помощью потенциостата Autolab PGSTAT302N. Обработку полученных данных проводили с использованием программного обеспечения Nova. Морфологию поверхности исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1410.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано, что структура покрытий Ni–P оказывает существенное влияние на их свойства [11]. Варьированием концентрации фосфористой кислоты в электролите никелирования от 1 до 18 г/дм^3 были получены образцы с содержанием фосфора (ат. %) – 5,5; 10,0; 21,5. По данным рентгенофазового анализа такие образцы имеют кристаллическую, аморфно-кристаллическую и аморфную структуру соответственно. Методом химического осаждения были получены покрытия с содержанием фосфора 10,0 ат. % и имеющие, по данным рентгенофазового анализа, аморфно-кристаллическую структуру.

Импедансные спектры, записанные после выдерживания образцов в 3,5 % растворе NaCl в течение 1 и 672 ч (28 суток), представлены на рис. 1.

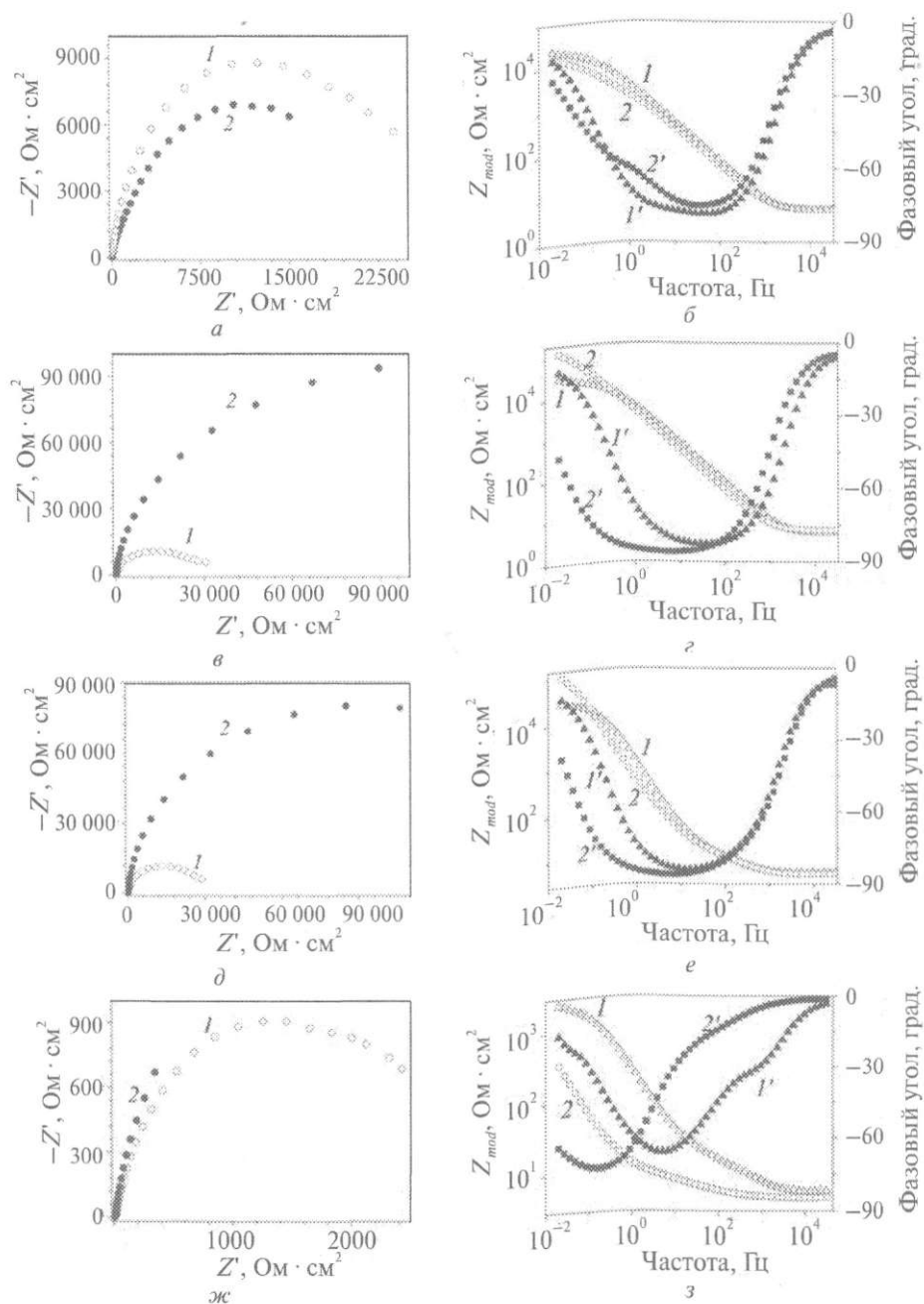


Рис. 1. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а, в, д, ж) и Боде (б, г, е, з), после 1 (1 и 1') и 672 ч (2 и 2') иммерсионного тестирования химически (ж, з) и электрохимически осажденных покрытий Ni-P (а-е), содержащих фосфор (ат. %): 5,5 – а, б, 10,0 – в, г, ж, з, 21,5 – д, е

Импедансные диаграммы Найквиста имеют форму слабо искаженного полу- круга, указывая на то, что перенос заряда является лимитирующей стадией коррозионного процесса. Спектры электроосажденных покрытий с аморфно-кристаллической и аморфной структурой имеют одну постоянную времени (см. рис. 1, в, д). Для их интерпретации была использована эквивалентная схема с сопротивлением раствора, включенным последовательно с параллельно соединенными сопротивлением переноса заряда ($R_{пз}$) и емкостью двойного электрического слоя ($C_{дс}$) (рис. 2, а). Диаграммы Боде, построенные для электроосажденных покрытий с кристаллической структурой и химически осажденных Ni–P с аморфно-кристаллической структурой, свидетельствуют о наличии двух постоянных времени (рис. 1, а, ж). В этом случае была использована более сложная эквивалентная схема с двумя дополнительными элементами ($R_{доп}$ и $C_{доп}$) для описания коррозионных процессов в питтингах (рис. 2, б). Рассчитанные из спектров импеданса параметры эквивалентной схемы для разных времен выдерживания образцов в 3,5 % NaCl представлены на рис. 3, из которого видно, что поведение электроосажденных покрытий Ni–P с кристаллической структурой существенно отличается от поведения покрытий с аморфно-кристаллической и аморфной структурой. Значение $R_{пз}$ для покрытий кристаллической структуры изменяется скачкообразно в интервале 10–40 кОм · см² в течение первых 10 суток тестирования. Такие резкие колебания $R_{пз}$ могут свидетельствовать о питтинговых пробоях, что также подтверждается двумя постоянными времени на диаграммах Боде (см. рис. 1, б). При малом размере питтингов они могут блокироваться продуктами коррозии стальной подложки. Периодически протекающие процессы активации-пассивации питтингов на поверхности образца, контактирующего с агрессивной средой, приводят к значительным колебаниям $R_{пз}$. Однако после 200 ч испытаний $R_{пз}$ стабилизируется на уровне 25 кОм · см², а после 1000 ч несколько возрастает до 40 кОм · см².

В случае покрытий с аморфной и аморфно-кристаллической структурой (рис. 3, б) в первые часы наблюдается быстрый рост сопротивления переноса заряда до 170–200 кОм · см², что, по-видимому, связано с образованием пассивирующей пленки на поверхности покрытий. В дальнейшем рост $R_{пз}$ замедляется, но после 700 ч вновь ускоряется, причем для покрытий с аморфно-кристаллической структурой интенсивнее, чем для Ni–P с аморфной структурой.

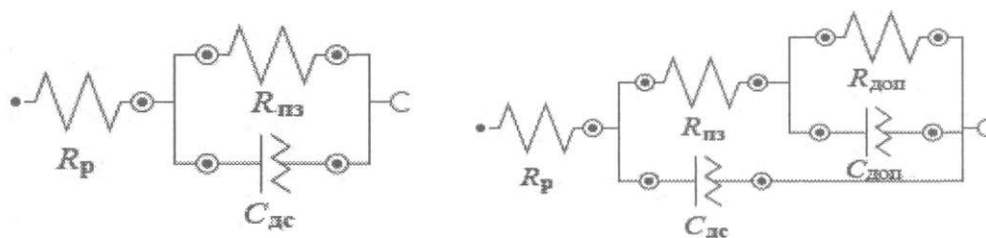


Рис. 2. Эквивалентные схемы, используемые для интерпретации импедансных спектров покрытий Ni–P на стали с одной (а) и двумя (б) постоянными времени

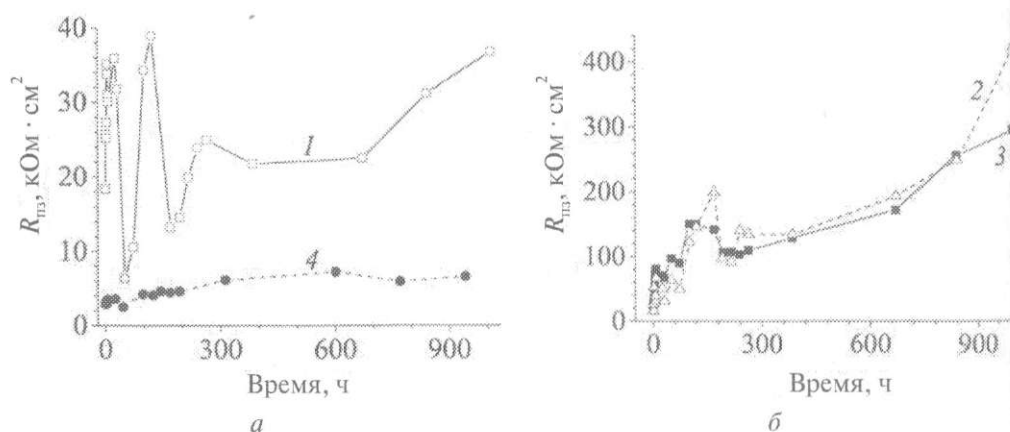


Рис. 3. Зависимость сопротивления переноса заряда от времени тестирования образцов стали с химически (а, 4) и электрохимически осажденными покрытиями Ni–P (а, б), содержащими фосфор (ат. %): 5,5 – 1, 10,0 – 2, 4, 21,5 – 3

В то же время в случае химически осажденных покрытий Ni–P, имеющих аморфно-кристаллическую структуру, на протяжении всего периода коррозионных испытаний $R_{пз}$ стабильно имеет низкие величины порядка 7–8 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (рис. 3, а). Такие малые значения $R_{пз}$ свидетельствуют о высокой коррозионной активности покрытия, которая превышает активность электроосажденных покрытий Ni–P с кристаллической структурой. Низкая коррозионная стойкость покрытий, полученных химическим методом, может быть связана с включением в их состав углерода в процессе осаждения из присутствующих в растворе органических веществ.

На фотографиях поверхности электроосажденных кристаллических и химически осажденных покрытий Ni–P после их коррозионных испытаний видны темные и светлые участки, что свидетельствует о неравномерном характере коррозии, обусловленном разделением поверхности покрытия на катодные и анодные макрообласти (рис. 4, а, в, вставки). Электронномикроскопические исследования этих макрообластей показали, что на светлых участках практически не наблюдается изменения исходной морфологии поверхности покрытий, в то время как на темных участках происходит формирование характерных микроструктур, свидетельствующих об активном коррозионном растворении. На поверхности электроосажденных покрытий с аморфно-кристаллической структурой после иммерсионных испытаний также появляются темные участки, однако на микрофотографиях изменений морфологии поверхности не наблюдается, что может свидетельствовать о малой толщине образующегося слоя продуктов коррозии (рис. 4, б).

Следует отметить, что на микрофотографиях аморфных электроосажденных образцов после коррозионных испытаний также не наблюдается заметных

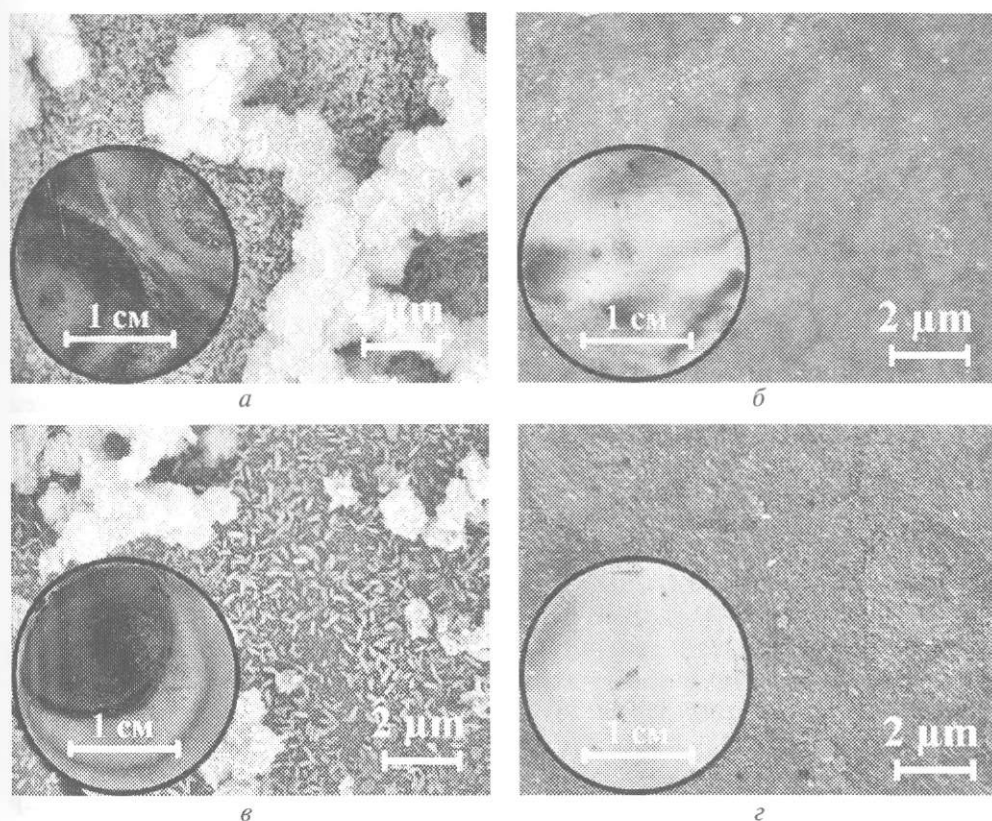


Рис. 4. СЭМ изображения и фотографии (на вставках) поверхности химически (б) и электрохимически (а, б, г) осажденных покрытий Ni–P, содержащих фосфор (ат. %): 5,5 – а, 10,0 – б, в, 21,5 – г, после 1000 ч тестирования в среде 3,5 % NaCl

изменений морфологии поверхности, а сохранение блеска свидетельствует об очень малой толщине образующейся защитной пассивирующей пленки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом импедансной спектроскопии проведено исследование защитной способности в нейтральной хлоридсодержащей среде покрытий никель – фосфор, полученных методом химического и электрохимического осаждения с содержанием фосфора в сплаве 5,5 – 21,5 ат.%. Показано, что химически осажденные покрытия с аморфно-кристаллической структурой проявляют низкую защитную способность, активно растворяясь в 3,5 % растворе NaCl. Электроосажденные покрытия Ni–P (5,5 ат. % P) с кристаллической структурой склонны к питтинговой коррозии. Наилучшую защитную способность показали аморфно-кристаллические и аморфные покрытия никель – фосфор, осажденные электрохимическим методом. Такие покрытия (толщина 20 мкм)

могут служить надежной защитой от коррозии углеродистой стали в хлорид-содержащей среде благодаря высокой коррозионной стойкости как самого сплава Ni–P, обусловленной образованием тонкой плотной пассивирующей пленки, так и из-за отсутствия пор и микротрещин в формируемом покрытии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Yuan X., Sun D., Yu H. [et al.]. Structure and mechanical properties of Ni–P electrodeposited coatings // *Appl. Surf. Sci.* 2009. Vol. 255. P. 3613–3617.
2. Daly B. P., Barry F. J. Electrochemical nickel – phosphorus alloy formation // *Int. Mat. Rev.* 2003. Vol. 48, № 5. P. 326–338.
3. Ping-Ho L., Wen-Ta T., Ju-Tung L. [et al.]. The electrochemical behavior of electroless plated Ni–P alloys in concentrated NaOH solution // *J. Electrochem. Soc.* 1995. Vol. 142, № 1. P. 91–96.
4. Rongjie G., Min D., Xiaoxia S. [et al.]. Study of the Corrosion Resistance of Electroless Ni–P Deposits in a Sodium Chloride Medium // *J. of Ocean University of China.* 2007. Vol. 6, № 4. P. 349–354.
5. Wang L., Gao Y., Xu T. [et al.]. Corrosion resistance and lubricated sliding wear behaviour of novel Ni–P graded alloys as an alternative to hard Cr deposits // *Appl. Surf. Sci.* 2006. Vol. 252. P. 7361–7372.
6. Сафонов В. А. Импедансная спектроскопия для изучения и мониторинга коррозионных явлений // *Электрохимия.* 2013. Т. 29, № 1. С. 152–160.
7. Krolikowski A., Butkiewicz P. Anodic behaviour of Ni–P alloys studied by impedance spectroscopy // *Electrochim. Acta.* 1993. Vol. 38. P. 1979–1983.
8. Krolikowski A., Karbownicka B., Jaklewicz O. Anodic dissolution of amorphous Ni–P alloys // *Electrochim. Acta.* 2006. Vol. 51. P. 6120–6127.
9. Перевозников С. С., Позняк С. К., Цыбульская Л. С. [и др.]. Структура, механические свойства и электрохимическое поведение электроосажденных сплавов Ni–P // *Свиридовские чтения : сб. ст. Минск : БГУ, 2012. Вып. 8. С. 123–131.*
10. Федорова Р. С. Защита от коррозии. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. М. : Изд-во стандартов, 1990. Ч. 1.
11. Pillai A. M., Rajendra A., Sharma A. K. Electrodeposited nickel–phosphorous (Ni–P) alloy coating: an in-depth study of its preparation, properties, and structural transitions // *J. Coat. Technol. Res.* 2012. Vol. 9, № 6. P. 785–797.

Поступила в редакцию 02.02.2015