

В.О. Заблудовський, В.В. Дудкіна, А.Н. Гулівець

## Корозійна стійкість електроосаджених сплавів Ni-P

*Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту ім. ак. В. Лазаряна,  
Україна, 49010 Дніпропетровськ, вул. ак. В. Лазаряна, 2, e-mail: [dudkina2@ukr.net](mailto:dudkina2@ukr.net)*

Проведені корозійні випробування покриттів Ni-P, нанесених електролітичним способом на мідну основу на постійному та імпульсному струмі. Встановлено, що зразки, отримані методом імпульсного електроосадження, є більш корозійно стійкими.

**Ключові слова:** імпульсне електроосадження, перенапряга кристалізації, нерівноважний стан, корозійна стійкість, швидкість корозії

*Стаття постуила до редакції 20.03.2009; прийнята до друку 15.03.2010.*

### Вступ

Використання імпульсних режимів електроосадження дозволяє отримувати сплави із заданими фізико-хімічними властивостями. Метод імпульсного електроосадження забезпечує значно більшу однорідність матеріалу за складом та структурою у порівнянні із традиційними покриттями, отриманими на постійному струмі. Рентгеноаморфні і нанокристалічні сплави на основі нікелю завдяки особливостям своєї будови володіють підвищеною корозійною стійкістю і, тому, інтерес до їх дослідженню не зменшується [1-4].

Мета роботи полягала у проведенні порівняльної оцінки корозійної стійкості Ni-P покриттів, нанесених на постійному струмі та методом імпульсного електроосадження.

### I. Матеріали та методика експерименту

Сплави Ni-P осаджували із водяного розчину електроліту наступного складу (в г/л): Ni<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 300, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> - 30, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 50; при pH = 6. У якості аморфізуючої добавки використовувався гіпофосфіт натрію. При осадженні постійним струмом аморфний стан спостерігався при концентрації гіпофосфіту натрію більше 14 г/л. Використання імпульсного струму дозволило зменшити концентрацію гіпофосфіту натрію у розчині електроліту до 8 г/л. Електроосадження проводили на мідній текстоліт при кімнатній температурі постійним струмом густиною 50 А/м<sup>2</sup> прямокутними імпульсами струму з частотою слідування (f - 10 Гц) і шпаруватістю (Q - 25). Середня густина струму складала 50 А/м<sup>2</sup>.

Товщина плівок, що досліджувалися, складала 15 - 20 мкм. Фазовий склад визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 3.0 у монохроматизованому Cu-K $\alpha$  випромінюванні. Прискорені корозійні випробування проводили згідно ГОСТ 9308-85, занурюючи зразки у 3% розчин хлористого натрію на 10 діб. Швидкість корозії оцінювали гравіметрично (за втратою маси металічного покриття) і електрохімічно (зняття поляризаційних кривих анодного розчинення на потенціостаті П-5827 М у квазіпотенціостатичному режимі). Зовнішній огляд зразків проводився щоденно до появи перших ознак корозії з оцінкою за 10-ти бальною шкалою за ГОСТ 9.041-74.

### II. Результати експерименту та їх обговорення

У результаті досліджень сплавів Ni-P встановлено, що на їх фазовий склад і структуру суттєвий вплив здійснює режим електроосадження. Відмінною особливістю електроосадження на імпульсному струмі є можливість отримання із одного розчину електроліту плівок з аморфною і кристалічною структурою за допомогою змінення величини катодного перенапруження [5,6]. Відомо, що корозійна стійкість є структурно-чутливою характеристикою, і зі збільшенням долі аморфної складової у плівках спостерігається її збільшення. Для визначення залежності корозійної стійкості плівок сплаву Ni-P від величини і швидкості зростання катодної перенапряги параметри режимів електроосадження і концентрації добавки гіпофосфіту були обрані таким чином, щоб зразки, отримані на постійному та імпульсному струмі, мали

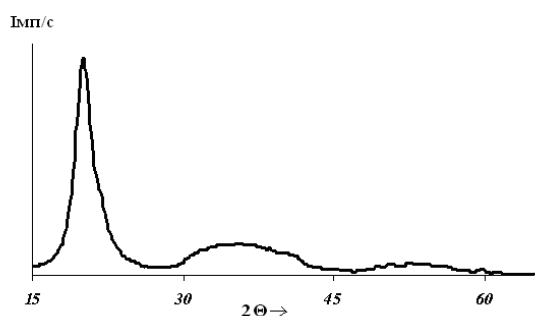
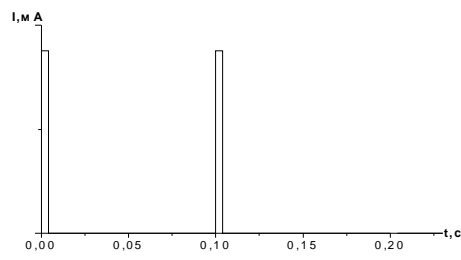


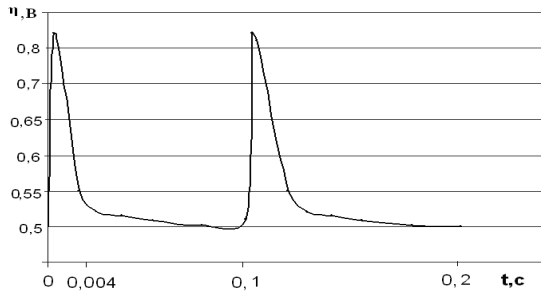
Рис. 1. Дифрактограма сплаву Ni-P.

аморфну структуру (рис. 1). На рис.1 приведені дифрактограми сплаву Ni-P у монохроматизованому Cu-K $\alpha$  випроміненні. На дифрактограмі видно дифузні максимуми, що відповідає кривим розсіяння рентгеноаморфного металевого скла класу метал-металоїд [1-4].

У таблиці 1 представлені залежності впливу швидкості зміни катодного перенапруження на структуру плівок Ni -P. У таблиці 1 приведені наступні позначення: f та Q– частота і шпаруватість імпульсів струму; j – густина струму;  $\eta_{MAX}$  і  $\eta_{ЗАЛ}$  – максимальне і залишкове значення катодного перенапруження;  $V_{ЗР}$  і  $V_{СП}$  – швидкість зростання і спадання катодного перенапруження.



а)



б)

Рис. 2 Схематичне зображення імпульсів струму (а) і відповідні їм залежності катодного перенапруження від часу (б): сплав Ni-P (f = 100 Гц, Q = 25).

Таблиця 1

Залежність структури плівок Ni -P від режиму електроосадження

Режим осадження	j (A/m <sup>2</sup> )	f (Гц)	Q	$\eta_{MAX}$ (В)	$\eta_{ост}$ (В)	$V_{НАР}$ (В/с)	$V_{СП}$ (В/с)	Структура
Постійний струм	50	-	-	0,26				Аморф.
Імпульсний струм	50	10	25	0,87	0,5	92,5	3,85	Аморф.

Таблиця 2

Залежність показника зміни маси покриття Ni-P від часу корозійних випробувань

Вид покриття	Режим осадження	Показник зміни маси	Тривалість випробувань, годин				
			24	72	144	192	240
Ni -P	постійний струм	кг/м <sup>2</sup> · год	0,104	0,064	0,036	0,029	0,023
	імпульсний струм		0,079	0,049	0,027	0,021	0,021

На рис. 2 приведені характерні залежності катодного перенапруження від часу у процесі осадження плівок Ni-P імпульсним струмом. З рис. 2 видно, що залежність катодного перенапруження від часу має ярко виражений максимум ( $\eta_{MAX} = 0,87$  В),

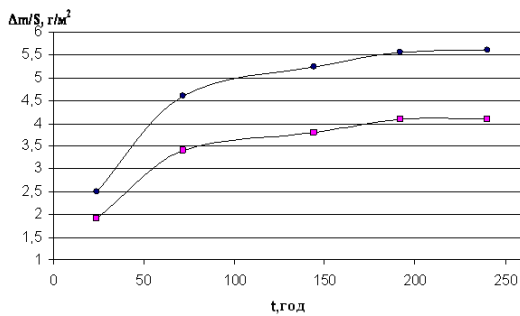
що приходить на час закінчення дії імпульсу струму ( $t_i = 4$  мс). Під час паузи між імпульсами струму ( $t_n = 96$  мс) перенапруження спадає по експоненті до залишкового значення ( $\eta_{ЗАЛ} = 0,5$  В), під наявністю якого розуміють розрядку ємності

подвійного шару.

Результати корозійних випробувань покриттів сплаву Ni-P, отриманих на постійному та імпульсному струмі, представлені у таблиці 2.

Згідно результатам досліджень корозійної стійкості плівок Ni-P, приведених у табл. 2, на протязі 144 годин швидкість корозії плівок, осаджених на постійному та імпульсному струмі, була не менше 0,032 мм/рік і 0,026 мм/рік відповідно. У подальшому розчинення покриттів зменшується, і швидкість корозії складає 0,027 мм/рік і 0,024 мм/рік відповідно.

На рис. 3 представлені залежності зміни маси на одиницю поверхні ( $\Delta m/S$ ) від часу ( $t$ ) перебування у розчині NaCl. З рисунку видно, що всі зразки, що



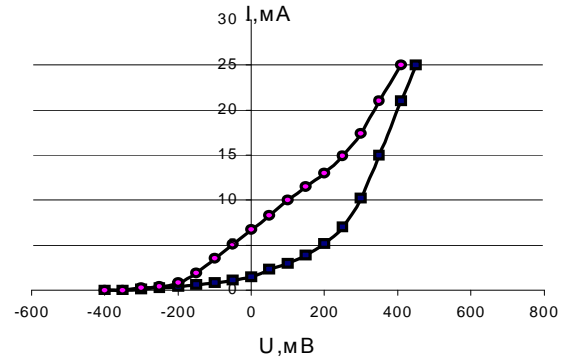
**Рис. 3** Залежність зміни маси покриттів Ni -P на одиницю площі від часу випробувань: ● – постійний струм, ■ – імпульсний струм.

досліджувалися, мали достатньо високу корозійну стійкість у 3% розчині NaCl.

Необхідно відмітити, що швидкість корозії, зразків, що досліджувалися, була рівномірною. Однак у плівках Ni-P, які були отримані на імпульсному струмі, зміна маси на протязі 144 годин відбувається повільніше, ніж у плівках, отриманих на постійному струмі. У подальшому встановлюється постійна достатньо низька швидкість корозії, причому на протязі 96 годин маса покриттів, отриманих на імпульсному струмі, на відміну від покриттів, отриманих на постійному струмі, не зменшилася, що пов'язано із утворенням безпористої пасивної плівки. [1-4]. На рис. 4 представлені потенціостатичні поляризаційні криві анодного розчинення, отримані при  $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 240$  год.

З рис. 4 видно, що поляризаційна крива анодного розчинення покриття Ni - P, отриманого на постійному струмі, розташована вище кривої сплаву, отриманого на імпульсному струмі. Отже, корозійна стійкість у 3% розчині хлористого натрію покриттів Ni - P, отриманих на імпульсному струмі, вище корозійної стійкості покриттів, отриманих на постійному струмі. З рис. 3 і 4 слідує, що швидкість корозії нікель - фосфорних покриттів, отриманих на постійному струмі, у 1,25 - 1,3 рази вище швидкості корозії покриттів, отриманих на імпульсному струмі.

Проведені випробування дозволяють стверджувати, що у зразках отриманих на імпульсних



**Рис. 4.** Поляризаційна крива анодного розчинення плівок Ni -P, отриманих на : ● – постійному струмі, ■ – імпульсному струмі.

режимах, після перебування у 3% водному розчині NaCl утворена захисна плівка більш однорідна, ніж у зразках, отриманих на постійному струмі. Якщо швидкість корозії оцінювати у мм/рік, то для плівок Ni-P, отриманих на постійному струмі, вона складає 0,051 мм/рік, що дозволяє віднести дані покриття до групи "Стійкі" з балом 5. Для плівок Ni -P, отриманих на імпульсному струмі, швидкість корозії складає 0,004 мм/рік, що дозволяє віднести дані покриття до групи "Стійкі" з балом 4, відповідно існуючим ГОСТам [7-10]. Це може бути обумовлено наступними факторами:

- великим разупорядкуванням структури сплаву при формуванні аморфного стану при більших швидкостях наростання катодного перенапруження при імпульсному електроосадженні;
- при імпульсному електроосадженні структура плівок у поперечному зрізі шарувата, що перешкоджає виникненню очагів корозії, на відміну від стовбчастої структури на постійному струмі, де поверхня плівки більш неоднорідна.

Таким чином, на корозійну стійкість плівок сплаву Ni - P значний вплив здійснює режим електроосадження. Встановлено, що зразки, отримані при більших значеннях перенапруження на катоді, є більш корозійно стійкими.

## Висновки

1. Сплави Ni - P, що осаджені при більш високих перенапругах, мають показники корозійної стійкості вище у середньому на 22% (втрата маси і швидкість корозійного руйнування у 3% розчині хлористого натрію), проявляючи більш високу корозійну стійкість у порівнянні із плівками, отриманими у більш рівноважних умовах на постійному струмі.

2. Особливості корозійно-електрохімічної поведінки плівок, що досліджувалися, пов'язані із утворенням на поверхні аморфних сплавів захисної пасивуючої плівки, яка підвищує їх корозійну стійкість.

- [1] Y. Waseda The structure of Liquids, Amorphous solids and solids fast ion conductors // *Pergamont Press/ Ltd. Progress in Materials Science*. **26**, p. 122, (1984).
- [2] T. Ichikawa Electron Diffraction Study of the local Atomic Arrangement in Amorphous Iron and Nickel Films // *Phys. Stat.Sol. (a)* **19**, pp. 707-716 (1973).
- [3] А.М. Глезер, Б.В. Молотилев Структура аморфных сплавов//*Физика металлов и металловедение*, (2), сс.1-28 (1990).
- [4] В.В. Немешкаленко, А.В. Романова, В.Г. Ильинский и др. Аморфные металлические сплавы // *Наук. думка, Киев*. 248 с. (1987).
- [5] В.А. Заблудовский Условия образования пересыщенного твердого раствора внедрения водорода в никеле при импульсном электролизе // *Электрохимия*, **21** (7), сс. 874-877 (1985).
- [6] О.М. Гулівець, О.С. Баскевич, В.О. Заблудовський, Е.П. Штапенко, Р.П. Ганич Дослідження впливу катодної перенапруги на структуру електроосаджених плівок Ni-P, Co-P // *Фізика і хімія твердого тіла*. **5** (3), сс. 572-577 (2004).
- [7] Х. Рачев, С. Стефанова *Справочник по коррозии*. Мир, М. 516 с. (1982).
- [8] Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова Коррозия и коррозионностойкие сплавы // *Успехи современного металловедения*. Металлургия, М. сс. 222-223 (1973).
- [9] О.В. Каспаров, Я.М. Колотыркин Влияние дефектов кристаллической решетки на коррозионно-электрохимическое поведение металлов и сплавов // *Итоги наук и техники. Коррозия и защита от коррозии*. ВИНТИ, М. **8**, с.51 (1982).
- [10] Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. *Пассивность и защита металлов от коррозии*. Наука, М. 208 с, (1965).

V.O. Zabloudovskiy, V.V. Dudkina, A.N. Gulivets

## **Corrosive Firmness of the Electro-Besieged Alloys Ni-P**

*Dnepropetrovsk national university of railway transport  
dudkina2@ukr.net*

The corrosion tests of coatings Ni - P are carried out which are put by an electrolytic way on a copper basis on a fixed and impulse current. Is installed, that samples obtained by a method of impulse electrodeposition, are by steadier to corrosion.