

УДК 621.357.7

С.С. Перевозников, С.К. Позняк, канд. хим. наук,  
Л.С. Цыбульская, канд. хим. наук, (НИИ ФХП БГУ, г. Минск)  
**ЗАЩИТНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ–ФОСФОР  
НА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ  
В ХЛОРИДСОДЕРЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ**

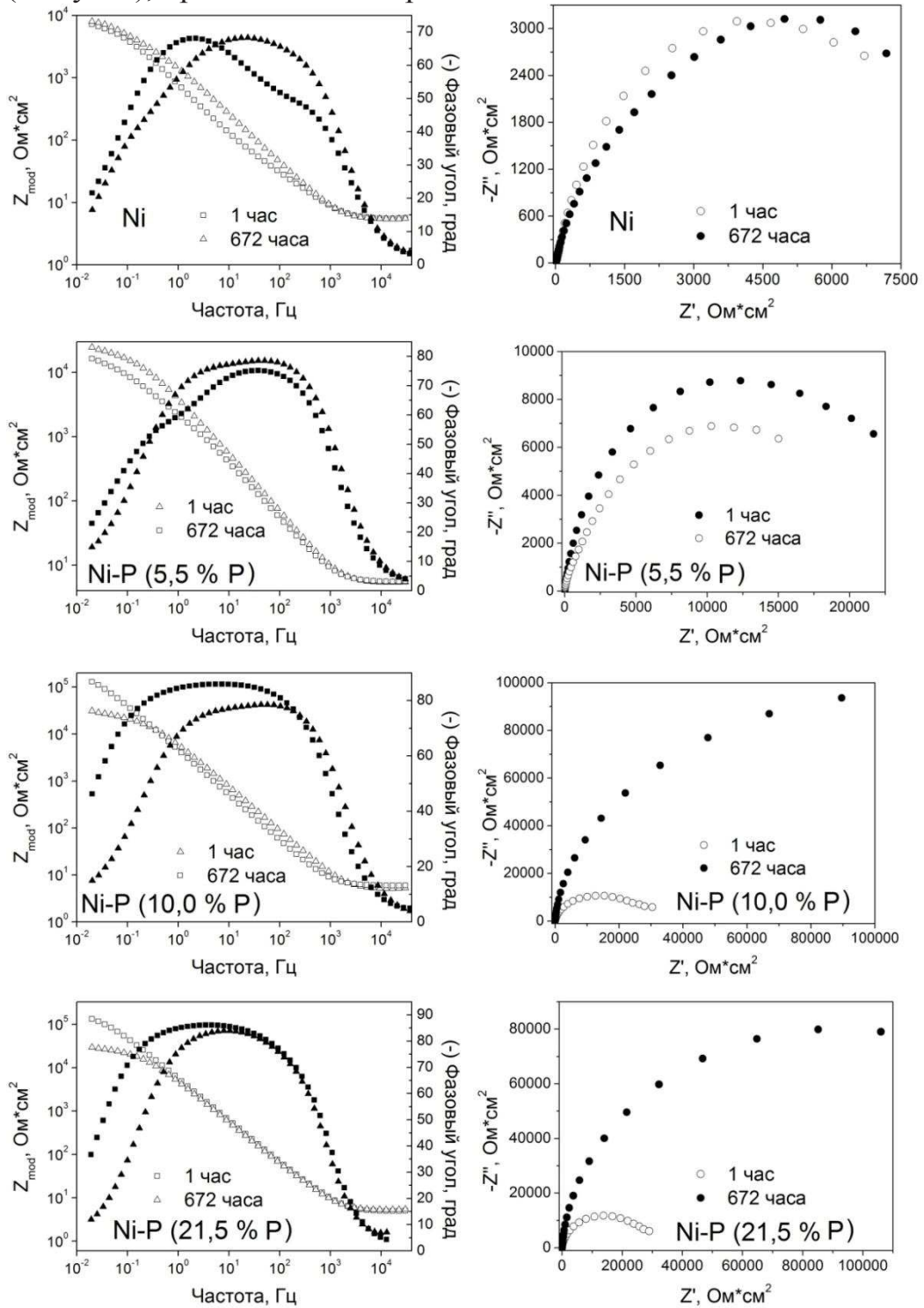
Для защиты изделий из углеродистых сталей широко используются никелевые покрытия благодаря их высокой коррозионной стойкости в щелочных, кислых и нейтральных средах. Более перспективными являются покрытия никель–фосфор, обладающие кроме высокой коррозионной стойкости в сернокислой [1] и нейтральной хлоридсодержащей среде [2] еще и повышенной твердостью и износостойкостью. Однако в литературе отсутствует информация о сравнении защитной способности стальных деталей покрытиями Ni и Ni–P, имеющими одинаковую толщину, но различное содержание фосфора.

Цель данного исследования – изучение зависимости коррозионной стойкости и защитной способности покрытий Ni и Ni–P на стали от содержания в них фосфора методом импедансной спектроскопии.

Для осаждения покрытий использовали подложки из стали Ст3 ( $3 \times 3 \text{ см}^2$ ), предварительно отполированные, химически обезжиренные в ультразвуковой ванне и протравленные в кислотном травителе. Покрытия Ni и Ni–P толщиной 20 мкм наносили электрохимическим осаждением из электролита состава (г/л):  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 180,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 10,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – 10,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 14,  $\text{H}_3\text{PO}_3$  – 0 – 20 (pH = 2) при плотности тока  $3 \text{ А/дм}^2$  в термостатируемой ячейке ( $60 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) с вертикальным колебанием катода с частотой  $30 \text{ мин}^{-1}$ . Содержание фосфора в покрытиях определяли колориметрически по образованию фосфорнованадиевомолибденового комплекса с помощью фотоколориметра КФК–2. Спектры импеданса регистрировали с помощью потенциостата Autolab PGSTAT302N. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод, в качестве противоиэлектрода – платиновую пластину площадью  $4 \text{ см}^2$ . Исследование морфологии поверхности проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Leo-1410.

Для исследования были выбраны покрытия Ni–P, которые, согласно данным рентгенофазового анализа, имеют разную структуру: кристаллическую (5,5 ат. % P), аморфно-кристаллическую (10,0 ат. % P) и аморфную (21,5 ат. % P). Импедансные спектры, полученные

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



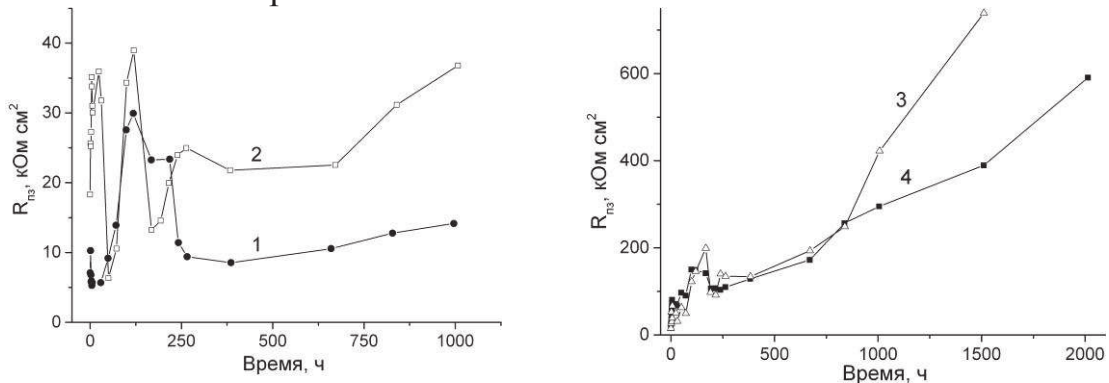
**Рисунок 1 – Импедансные диаграммы Боде (слева) и Найквиста (справа) для покрытий Ni и Ni-P на стали после 1 и 672 ч их тестирования в 3,5 % растворе NaCl**

Импедансные диаграммы Найквиста имеют форму слабо искаженного полукруга, указывая на то, что перенос заряда является

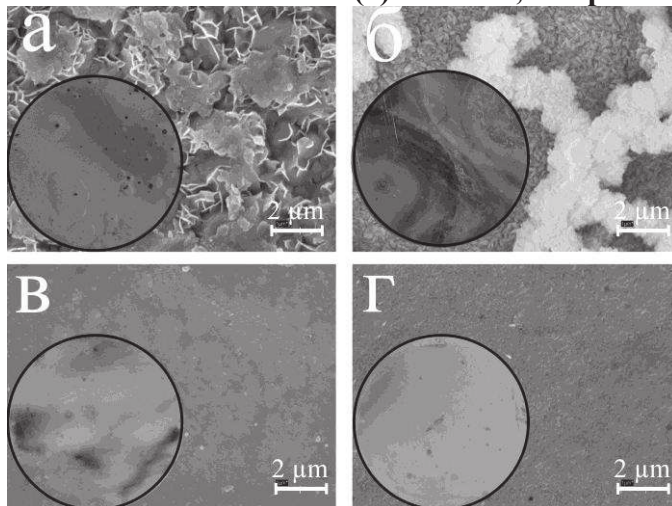
лимитирующей стадией коррозионного процесса. Для интерпретации спектров, полученных на образцах с аморфно-кристаллическим и аморфным покрытиями и имеющих одну постоянную времени, была использована эквивалентная схема с сопротивлением раствора, включенным последовательно с параллельно соединенными сопротивлением переноса заряда ( $R_{пз}$ ) и емкостью двойного электрического слоя. Для кристаллических покрытий Ni и Ni-P характерно наличие двух постоянных времени. В этом случае была использована более сложная эквивалентная схема с двумя дополнительными элементами для описания коррозионных процессов в питтингах. Рассчитанные из спектров импеданса параметры эквивалентной схемы для разных времен выдерживания образцов в 3,5 % NaCl представлены на рисунке 2, из которого видно, что поведение кристаллических покрытий Ni и Ni-P существенно отличается от поведения аморфно-кристаллических и аморфных покрытий.  $R_{пз}$  для кристаллических покрытий изменяется скачкообразно в интервале 10-40 кОм·см<sup>2</sup> в первые 10 суток тестирования, а далее для образцов Ni  $R_{пз}$  стабилизируется на уровне 10-15 кОм·см<sup>2</sup>, для кристаллического Ni-P увеличивается в 1,5 раза после 750 ч тестирования. Такое поведение может быть связано с наличием в этих покрытиях микропор и/или микротрещин, через которые агрессивные хлорид-ионы проникают к стали, вызывая питтинговую коррозию. Для аморфно-кристаллических и аморфных покрытий в первые часы происходит рост сопротивления переноса заряда до 170-200 кОм·см<sup>2</sup>, что, по-видимому, связано с образованием тонкой пассивирующей пленки на поверхности покрытий. В дальнейшем рост  $R_{пз}$  замедляется, но после 700 ч вновь ускоряется, причем для аморфно-кристаллических покрытий Ni-P интенсивнее, чем для аморфных.

Из фотографий поверхности покрытий после их коррозионных испытаний, приведенных на рис. 3 (вставки), видно, что образцы с кристаллическим покрытием Ni или Ni-P подвергаются выраженной питтинговой коррозии уже после 168 ч тестирования, в то время как на образцах Ni-P с аморфно-кристаллической и аморфной структурой даже после 1500 ч не замечено очагов питтинговой коррозии. Следует отметить, что на СЭМ микрофотографиях аморфных образцов после коррозионных испытаний не наблюдается заметных изменений морфологии поверхности, что говорит о малой толщине пассивирующей пленки. В то время как на аморфно-кристаллических покрытиях после 700 ч тестирования появляются темные пятна на поверхности, которые могут быть связаны с образованием слоя

продуктов коррозии, затрудняющих доступ хлорид-ионов к поверхности металла и тем самым повышающих защитную способность покрытий Ni-P.



**Рисунок 2 – Зависимость сопротивления переноса заряда от времени тестирования образцов стали с кристаллическим покрытием Ni (1) и Ni-P (2), а также аморфно-кристаллическим (3) и аморфным (4) Ni-P в 3,5 % растворе NaCl**



**Рисунок 3 – СЭМ изображения и фотографии (вставка) поверхности кристаллических покрытий Ni (а) и Ni-P (б) после 168 ч тестирования, а также аморфно-кристаллических (в) и аморфных покрытий (г) Ni-P после 1500 ч тестирования в среде 3,5% NaCl**

Таким образом, основываясь на результатах выполненного исследования, можно заключить, что аморфно-кристаллические и аморфные покрытия никель-фосфор толщиной 20 мкм могут служить надежной защитой от коррозии углеродистой стали в хлоридсодержащей среде благодаря высокой коррозионной стойкости самого сплава Ni-P, связанной с образованием тонкой, плотной пассивирующей пленки, а также из-за отсутствия пор и микротрещин в формируемом покрытии.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Krolikowski A., Karbownicka B., Jaklewicz O. Anodic dissolution of amorphous Ni-P alloys // *Electrochim. Acta*. 2006. V. 51. P. 6120-6127.
- 2 Krolikowski A., Butkiewicz P. Anodic behaviour of Ni-P alloys studied by impedance spectroscopy // *Electrochim. Acta*. 1993. V. 38. P. 1979-1983.