

КОРОЗИОННА УСТОЙЧИВОСТ И ЗАЩИТНИ СВОЙСТВА НА АМОРФНИ НИКЕЛ-ФОСФОРНИ ПОКРИТИЯ

Илия Гаджов¹, Росица Манчева², Костадин Кънчев²

¹ ХТМУ – София, кат. Електрохимия

² ПУ „Паисий Хилендарски“, кат. Физикохимия

ABSTRACT

The effect of deposition mode, current density, support, time and temperature of thermal treatment is studied on corrosion resistance of amorphous Ni-P coatings deposited in acid electrolyte containing combined additive.

It is established that the porosity of the coating is reduced and its corrosion resistance increased when the coating thickness and the time of thermal treatment at 400°C are increased. The decrease in porosity is associated with a partial liquation of phosphorus on the coating surface and formation of a new phase Ni₃P.

It is proved that coatings of a layered structure are produced when deposition is carried out with constant current and current density of 2 A/dm². Such coatings have higher stability than those obtained with impulse current.

Cathode and anode polarization curves are recorded on galvanized copper and steel supports thermally treated at varying temperatures and time.

Keywords: amorphous Ni-P coatings, Corrosion resistance, porosity, cathode and anode polarization curves.

ВЪВЕДЕНИЕ

Сплавта Ni-P е една от аморфните никелови сплави намерили приложение при замяната на хромовите покрития и то предимно в случаи, които изискват работа при високи температури. Тези сплавни покрития могат да се нанасят и като самостоятелни, защитно-декоративни покрития или като бариерен слой преди позлатяване на медни подложки. Заради тяхната химическа устойчивост в основи и органични киселини, този вид никелови покрития се използват все повече в различни стратегически области на машиностроенето и приборостроенето. Може да се предположи, че приложението им в бъдеще ще се разширява, като се има в предвид факта, че 6-10% са загубите на брутосоциалния продукт на различните държави в резултат на корозията [1].

Целта на настоящето изследване е да се изучи влиянието на режима на отлагане, катодната плътност, природата на подложката, времетраенето и температурата на термообработка върху корозионната устойчивост и защитните свойства на аморфни Ni-P покрития, електролизно отложени от оригинален, кисел електролит.

УСЛОВИЯ НА ЕКСПЕРИМЕНТА

Киселите електролити за електрохимично отлагане на Ni-P покрития са предпочитани пред алкалните, поради тяхната висока скорост на отлагане, несложен състав, по-ниска концентрация на комплексообразувателя и стабилност при работа и престой. Самите покрития са ситнокристални, с намалена пористост, повишена корозионна устойчивост, а съдържанието на фосфор в тях може да достигне до 15%.

В настоящето изследване е използван електролит, съдържащ в гр/л никелов сулфат /280 – 300/, натриев хлорид /15 – 20/, борна киселина /20 – 30/ натриев хипофосфит /20 – 30/. Работното рН се движи в граници 2÷2,2.

Освен това в състава му е включена оригинална, комбинирана добавка от органична киселина и хлорамин Т в съотношение 1:1.

Отлагането се извършва в два режима - постояннотоков и импулсен.

За поддържане на постоянна концентрация на Ni^{2+} бяха използвани депасивирани никелови аноди, които се разтварят активно даже при високи плътности на тока достигащи до 80A/m².

При работа с разтворими никелови аноди и съотношение на анодната и катодна повърхност 2:1, е необходимо периодично прибавяне на редуктор /натриев хипофосфит/, като се отчита опитно установеният факт, че на всеки Ah/l протекло количество електричество, неговата концентрация намалява с 1g/l.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

В литературата съществуват сведения за използването на Ni-P покрития, освен като функционални и като защитно-декоративни покрития. Разграничаването на тези две важни техни приложения се налага от обстоятелството, че спрямо стоманена основа те се явяват като ден тип покритие и решаващо значение за неговите защитни свойства има пористостта им. Ако подложката е медна, тогава Ni-P покрития спрямо нея са аноден тип и в този случай защитните им свойства имат електрохимичен механизъм и се свързват с тяхната корозионна устойчивост.

В настоящето изследване за оценка на пористостта бе приложен бърз електрохимичен метод, при който галванизиращият стоманен образец се подлага за кратко време на външна анодна поляризация при постоянен аноден потенциал E_a , по-положителен от корозионния E_c на галванизиращия образец и по-отрицателен от този на Ni-P покритие, който е измерен предварително. Автоматично регистрираният ток е мярка за интегралната пористост F , която количествено се изчислява от зависимостта:

$$F = \frac{I_1}{I_2} 100, \%$$

където:

I_1 – токът регистриран при анодна поляризация на галванизиран образец с определена геометрична повърхност;

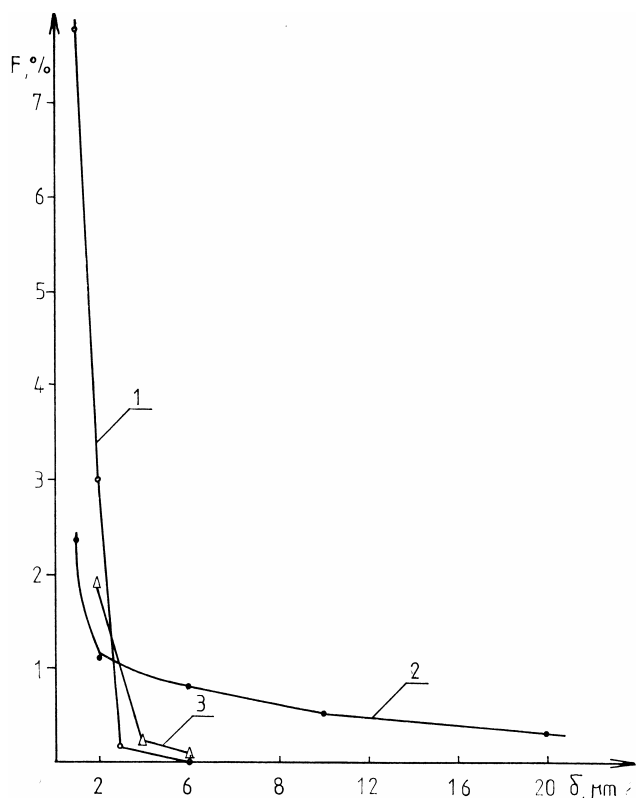
I_2 – токът регистриран при анодна поляризация на подложка със същата геометрична повърхност;

За да се изследва влиянието на режима на електролиза и плътността на тока върху корозионната устойчивост, бяха отложени Ni-P покрития с дебелина 20μ при различни катодни плътности на постоянен и импулсен ток. Характерно за покритията е различното съдържание на фосфор включено в тях. Предварителни изследвания [2] показват, че при импулсното галванизиране, ако плътността на катодния ток се увеличи от 2 A/dm² на 6 A/dm², съдържанието на фосфор в покритията намалява от 9,5% на 6%. Известно е, че при аморфните покрития количеството на фосфора трябва да е над 7-8%. Изследваният електролит дава възможност за получаване на такива покрития, дори при ниски плътности на тока – до 2 A/dm².

Увеличаването на дебелината на покритията и подлагането им на термообработка за време 1 час при 400°C намалява пористостта и увеличава

корозионната устойчивост на аморфните Ni-P слоеве – фиг.1. Предполага се, че намаляването на пористостта след термообработката се дължи на локална ликвация на фосфора по повърхността. Малко вероятно е положителният ефект в следствие на термообработката да е резултат от образуване на NiO, който механично да затвори порите, защото е известно, че никелът забележимо се окислява над посочената температура.

От фиг.1 следва, че за отлагане на тънки, безпорести покрития е подходяща катодна плътност от 2 A/dm². При нея могат да се формират аморфни слоеве, които самостоятелно да изпълняват защитно-декоративни функции върху подложки от стомана.



Фигура 1. Зависимост на интегралната пористост от дебелината при постоянно токово отлагане: 1-2A/dm²; 2- 6A/dm²; 3- с термообработка при 400°C.

Чрез използване на традиционните електрохимични методики са снети поляризационни зависимости и при двата режима на отлагане. След обработка на кривите съответните данни са представени в табл.1 и табл.2:

Таблица 1. Стойности на корозионния потенциал E_c и корозионния ток i_c за различни катодни плътности при постоянно-токово отлагане.

i_k	i_c	$-E_c$
$A.dm^{-2}$	$A.dm^{-2}$	mV
1	$5,13.10^{-4}$	0
2	$1,32.10^{-3}$	75
4	$8,91.10^{-3}$	100
6	$5,13.10^{-2}$	290

Таблица 2. Стойности на корозионния потенциал E_c и корозионния ток i_c за различни катодни плътности при импулсен режим на отлагане.

i_k	i_c	$-E_c$
$A.dm^{-2}$	$A.dm^{-2}$	mV
1	$1,23.10^{-3}$	20
2	$7,80.10^{-3}$	90
3	$3,40.10^{-2}$	300
4	$3,47.10^{-2}$	310

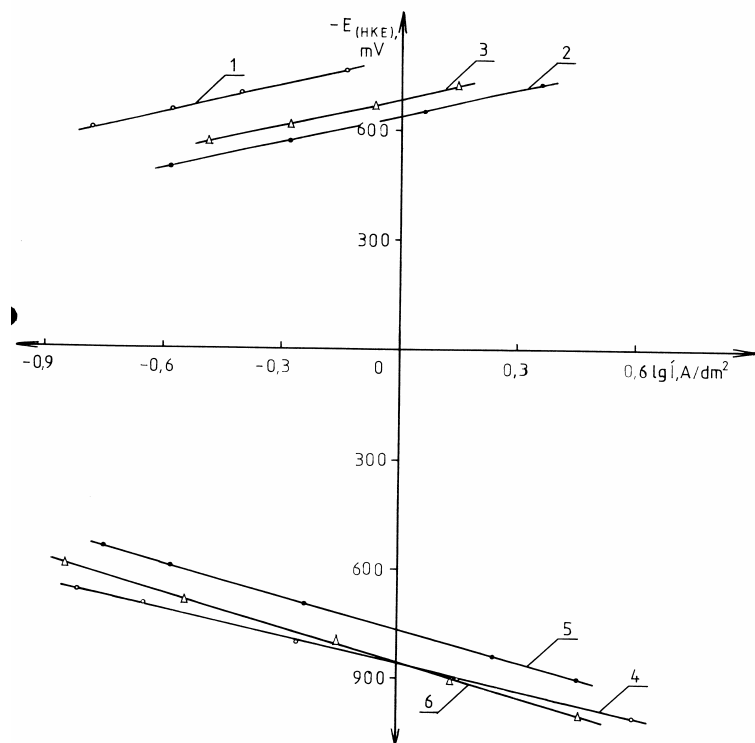
Илюстрираните данни показват, че с нарастване на катодната плътност на тока, т.е. с намаляване на процентното съдържание на фосфора, се увеличава скоростта на корозия и при двата режима на отлагане. Покритието получено чрез електролиза с постоянен ток показва по-добра корозионна устойчивост и това вероятно се дължи на слоестата структура, която се изразява в редуващи се напречни светли и тъмни ивици, които отговарят съответно на област с постоянен и с променлив състав на фосфора. Това явление не се наблюдава при използване на импулсна техника [3, 4].

За да се проследи влиянието на термообработката върху корозионната устойчивост на аморфни Ni-P покрития, върху медни подложки при плътност $2 A/dm^2$ са отлагани покрития, които след това са подлагани на термообработка с различна продължителност при $400^\circ C$. Снетата поляризационна зависимост е показана на фиг.2, а обработените данни от нея са илюстрирани в табл.3:

Таблица 3. Стойности на корозионната плътност на тока i_c и на корозионния потенциал E_c за термообработени и нетермообработени покрития.

Вид на покритието	Време на термообработка	i_c	$-E_c$
		$A.dm^{-2}$	mV
Без термообработка	-	$1,32.10^{-3}$	75
С термообработка	0,5 h	$5,25.10^{-4}$	120
С термообработка	1 h	$2,75.10^{-3}$	120
С термообработка	2 h	$1,86.10^{-3}$	130

Резултатите показват, че дори и непродължителната термообработка – 0,5 часа, подобрява корозионната устойчивост, като намалява пористостта на покритията около 2,5 пъти. Същевременно се регистрира изменение на корозионният потенциал в отрицателна посока с около 50 mV т.е. от –75 mV до –130 mV.



Фигура 2. Катодни /1,2,3/ и анодни /4,5,6/ поляризационни зависимости снети върху галванизирани медни образци. Плътност на тока $i_c = 2 \text{ A/dm}^2$, време на термообработка при 400°C съответно: 1, 4-0,5 час; 2,5-1 час; 3,6-2 часа

При съпоставяне на катодните и анодните поляризационни зависимости снети от термо и нетермообработени покрития може да се види, че след термообработка при еднакви работни потенциали E_r анодни и катодни ($\pm 650 \text{ mV}$), анодната плътност на разтваряне намалява около 8 пъти, а катодната около 10 пъти, от което следва че регистрираното намаляване на корозионната плътност на тока i_c се дължи на нарастване на анодните и катодни поляризации, като по-чувствително се затруднява катодния процес свързан с отделяне на водород. При интерпретиране на тези факти трябва да се отчитат различни процеси, които са налице след термообработка, а именно:

1. Промяна на структурата и фазовият състав. Възникване на нова фаза Ni_3P интерметално съединение. Предполага се, че върху него свръхнапрежението на отделяне на H_2 е по-високо в сравнение с това върху изходния твърд разтвор на Ni и P, който има преимуществена аморфна структура.
2. Изменението на корозионният потенциал E_c в отрицателна посока най-вероятно се дължи на две обстоятелства – частично сублимиране на фосфора от покритието и дифузията му към подложката.

Регистрираната по-висока анодна поляризация се дължи на различните електрохимични отнасяния на новопоявилото се съединение. Те са свързани с промяна на първоначалната структура и на съдържанието на фосфор.

Ако температурата на термообработка се повиши на 800°C , тогава в хода на поляризационната крива настъпват скокообразни изменения и е невъзможно конкретно определяне на корозионната плътност на тока, чрез екстраполация на

тафеловите участъци от кривите. Измерените корозионни потенциали са положителни с около 200 mV в сравнение с тези при 400°C и се менят от -200 mV до +50 mV. Това дава основание да се предполага, че при такъв режим на термообработка се формира окисен филм със значителна дебелина, върху който свръхнапрежението на отделяне на водород нараства още повече.

Експерименталните резултати за влиянието на температурата при едно и също време на термообработка и еднакво изходно съдържание на фосфор в покритията показват, че нискотемпературната термообработка при 200°C не променя корозионната устойчивост. При този температурен режим не настъпват промени в структурата и фазовия състав, не се променя изходната микротвърдост, не е възможно образуването на окисен филм върху повърхността, сублимиране на фосфора или взаимна дифузия. С повишаване на температурата от 200°C на 400°C се увеличава корозионната плътност на тока и корозионният потенциал се измества в отрицателна посока. Това се дължи на новата Ni₃P и намаляване на количеството на фосфора в следствие на сублимация и дифузия в подложката [5]. Наред с това при висока температура 600°C, допълнително се наслагват два паралелни процеса – образуване на окисен филм върху повърхността и засилена дифузия между подложката и покритието. Когато дифундиралият фосфор достигне до медната подложка допълнително се образува още една нова фаза от меден фосфид. Всички тези процеси затрудняват интерпретирането на хода на анодните поляризационни зависимости и прави невъзможно еднозначното определяне на корозионната плътност на тока. Категорично може да се направи извода, че с увеличаване на температурата на термообработка чувствително нараства свръхнапрежението на отделящият се водород.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

От изследвания оригинален, кисел електролит могат да се отлагат аморфни Ni-P покрития. След термообработка те повишават корозионната си устойчивост, тъй като тяхната пористост намалява, заради частична ликвация на фосфора и образуването на нова фаза Ni₃P при 400°C.

Установено е, че при катодни плътности над 2 A/dm² съдържанието на фосфор в покритията намалява, което увеличава скоростта на корозионното им разтваряне. При тази плътност и с постоянен ток се отлагат покрития със слоеста структура, които се характеризират с по-добра корозионна устойчивост в сравнение с тези отложени с импулсен ток.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jelinek T.W., Galvanotechnik, № 1, 42-47, 2005.
2. Gadjov I., R. Mantcheva, K. Kanchev, Univ., Plovdiv, SCIENTIFIC PAPERS, Vol. 33, Book 5, 2005 – CHEMISTRY, p.75-80.
3. Hasegawa Kazuhiro, Takada Hideo, J.Surface Finish Soc. Jap., 1989.
4. Nee C.C., R. Weil, Surface Technology, Vol.25, Issue 1, May 1985, Pages 7-15.
5. Marshall G.W., D. B. Lewis, B.E.Dodds, Surface and Coating Technology, Vol. 53, Issue 3, 10 November 1992, Pages 223-230.