

УДК 621.357.7

DOI: 10.30838/J.BPSACEA.2312.300824.89.1077

СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ЕЛЕКТРОПОКРИТТІВ СПЛАВОМ Ni–P ІЗ ПІДВИЩЕНОЮ КОРОЗІЙНОЮ СТІЙКІСТЮ

КОРОЛЯНЧУК Д. Г.^{1*}, *н. с., ст. викл.*,
ОВЧАРЕНКО В. І.², *канд. техн. наук, доц.*,
ГІРІН О. Б.³, *докт. техн. наук, проф.*

^{1*} Кафедра матеріалознавства, Український державний університет науки і технологій, ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Науки, 8, 49005, Дніпро, Україна, тел. +38 (056) 753-58-29, e-mail: kafmat@i.ua, ORCID ID: 0000-0001-5530-080X

² Кафедра матеріалознавства, Український державний університет науки і технологій, ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Науки, 8, 49005, Дніпро, Україна, тел. +38 (056) 753-58-29, e-mail: kafmat@i.ua, ORCID ID: 0000-0001-5343-7554

³ Кафедра матеріалознавства, Український державний університет науки і технологій, ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Науки, 8, 49005, Дніпро, Україна, тел. +38 (056) 753-58-29, e-mail: girin@ua.fm, ORCID ID: 0000-0001-7712-2290

Анотація. *Вступ.* Основні фактори, що знижують захисні властивості електрокристалізованих покриттів, – це утворення об’ємних дефектів – пор, а також виникнення мікрогальванічних пар на межах зерен, тобто на поверхневих дефектах кристалічної будови. Створення в електропокриттях безпористої структури, уникнення формування в шарах металу/сплаву поверхневих дефектів, а також можливість заміни хромових покриттів, що одержуються з токсичних електролітів, постає актуальним завданням. *Матеріали та методика.* Запропоновано використовувати як захисні шари на виробках, що підвищують корозійну стійкість, електропокриття сплавом Ni–P. Проведено рентгенографічне визначення фазового складу електрохімічних осадів Ni–P. Досліджено морфологію поверхні та корозійну стійкість покриттів. *Результати.* Досліджено зразки електрохімічних покриттів чистим нікелем та сплавом нікель – фосфор. Установлено, що у процесі формування покриттів нікелем із додаванням іонів фосфору морфологія поверхні практично не має пор, відбувається аморфізація осадів, за рахунок чого поліпшуються захисні властивості, а саме – корозійна стійкість. *Наукова новизна.* Встановлено фактори, які впливають на підвищення корозійної стійкості покриттів, – відсутність пористої структури та формування аморфного стану. *Висновки.* Вивчено вплив факторів на структуру та властивості електрохімічних покриттів сплавом нікель – фосфор. Установлено, що додавання в електроліт нікелювання іонів фосфору сприяє формуванню аморфної структури у покриттях, при цьому утворюються шари сплаву Ni–P практично без наявності пор. Вивчено ефект підвищення корозійної стійкості електрохімічного покриття сплавом нікель – фосфор (на 30 %), за рахунок формування аморфної структури затверділої металеві рідини із запобіганням процесу кристалізації під час електрохімічного осадження.

Ключові слова: електропокриття; сплав; аморфна структура; пористість; корозійна стійкість

STRUCTURE FORMATION OF Ni–P ALLOY ELECTROCOATINGS WITH INCREASED CORROSION RESISTANCE

KOROLYANCHUK D.G.^{1*}, *Res. Ass., Senior Lecturer*,
OVCHARENKO V.I.², *Cand. Sc. (Tech.), Assoc. Prof.*,
GIRIN O.B.³, *Dr Sc. (Tech.), Prof.*

^{1*} Department of Materials Science, Ukrainian State University of Science and Technologies, ESI “Ukrainian State University of Chemical Technology”, 8, Nauky Ave., Dnipro, 49005, Ukraine, tel. +38 (056) 753-58-29, e-mail: kafmat@i.ua, ORCID ID: 0000-0001-5530-080X

² Department of Materials Science, Ukrainian State University of Science and Technologies, ESI “Ukrainian State University of Chemical Technology”, 8, Nauky Ave., Dnipro, 49005, Ukraine, tel. +38 (056) 753-58-29, e-mail: kafmat@i.ua, ORCID ID: 0000-0001-5343-7554

³ Department of Materials Science, ESI “Ukrainian State University of Chemical Technology”, 8, Nauky Ave., Dnipro, 49005, Ukraine, tel. +38 (056) 753-58-29, e-mail: girin@ua.fm, ORCID ID: 0000-0001-7712-2290

Abstract. *Purpose of research.* The main factors that reduce the protective properties of electrocrystallized coatings are the formation of volumetric defects – pores, as well as the occurrence of microgalvanic couples at grain

boundaries, that is, on surface defects of the crystalline structure. Creating a non-porous structure in electrocoatings, eliminating the formation of surface defects in metal/alloy layers, as well as the possibility of replacing chromium coatings, which are obtained from toxic electrolytes, are urgent tasks. **Materials and methodology.** In the work, it was proposed to use electrocoatings with Ni–P alloy as protective layers on products that increase corrosion resistance. An X-ray determination of the phase composition of Ni–P electrochemical deposits was carried out. The surface morphology and corrosion resistance of coatings were studied. **Results.** Samples of electrochemical coatings of pure nickel and nickel-phosphorus alloy were studied. It has been established that during the formation of nickel coatings with the addition of phosphorus ions, the surface morphology has practically no pores, amorphization of deposits occurs, due to which the protective properties, namely, corrosion resistance, are improved. **Scientific novelty.** Factors have been identified that influence the increase in corrosion resistance of coatings – the absence of a porous structure and the formation of an amorphous state. **Conclusions.** The influence on the structure and properties of electrochemical coatings of a nickel-phosphorus alloy has been studied. It has been established that the addition of phosphorus ions to the nickel plating electrolyte leads to the formation of an amorphous structure in the coatings, and layers of the Ni–P alloy appear practically without the presence of pores. It has been established that the effect of increasing the corrosion resistance of the electrochemical coating with a nickel-phosphorus alloy (by 30 %) is due to the formation of an amorphous structure of the solidifying metal liquid while preventing the crystallization process during electrochemical deposition.

Keywords: *electrocoating; alloy; amorphous structure; porosity; corrosion resistance*

Вступ. Електрохімічне осадження (або електроосадження) металів та сплавів – одна з основних технологій отримання функціональних покриттів для захисту виробів, що працюють в агресивних середовищах в різних галузях промисловості: машинобудуванні, енергетиці, оборонній та ракетно-космічній галузі. Найбільш поширеними захисними покриттями стали хромові осади, а також покриття на основі сплавів інших металів підгрупи заліза, а саме: нікель-кобальтові, нікель-фосфорні та кобальт-вуглецеві [1].

Основними факторами, що знижують захисні властивості електрокристалізованих покриттів, виступають утворення об'ємних дефектів – пор, а також виникнення мікрогальванічних пар на межах зерен, тобто на поверхневих дефектах кристалічної будови.

Створення в електропокриттях безпористої структури, уникнення формування в шарах металу/сплаву поверхневих дефектів кристалічної будови, а також можливість заміни хромових покриттів, що одержуються з токсичних електролітів, стало актуальним завданням. Наприклад, у покриттях хрому, що наносяться на медичні інструменти, через наявність пор можливе існування бактерій та вірусів, які не гинуть під час стерилізації [2].

Останнім часом, з метою відмови від високотоксичних електролітів хромування, все частіше в техніці використовуються електропокриття сплавом Ni–P. Легування нікелю фосфором, крім поліпшення механічних властивостей, магнітних характеристик і зносостійкості, сприяє підвищенню корозійної стійкості [3; 4].

Мета роботи. Із застосуванням концепції електрохімічного фазоутворення металів та сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану [5; 6] отримати електропокриття сплавом Ni–P з аморфною структурою, що забезпечить підвищену корозійну стійкість.

Враховуючи, що електрохімічне фазоутворення сплаву відбувається через стадію переохолодженого рідкого стану, слід запобігти процесу кристалізації металеві рідини, що твердіє, легуванням неметалом за надшвидкого затвердіння та одержати сплав з аморфною структурою. При цьому утворення аморфної структури в процесі електроосадження сплаву відбуватиметься за рахунок пригнічення зародкоутворення кристалічної фази внаслідок входження до атомних кластерів металу, що твердіє, атомів неметалу.

Матеріали та методи досліджень. Електрохімічні покриття сплавом Ni–P отримували із розробленого нами електроліту [7] такого складу, г/л: сульфатат нікелю 250–300, хлорид нікелю

25–30, борна кислота 20–30, ортофосфорна кислота 40–55, гіпофосфіт натрію 5–10, сахарин 0,5–1,5. Основним постачальником іонів фосфору до зростаючого осаду сплаву Ni–P був гіпофосфіт натрію.

Електроосадження проводили у гальваностатичному режимі в температурному інтервалі 20–80 °С, катодна густина струму перебувала в межах 5–20 А/дм². Нанесення покриттів здійснювалося за стабільної температури у термостаті ВБ-4.

Для дослідження фазового складу одержаних осадів використовували автоматизований та комп'ютеризований рентгенівський дифрактометр ДРОН-2, для вивчення морфології поверхні – растровий електронний мікроскоп РЕМ-106И. Корозійну стійкість визначали потенціостатичними методами за величиною корозійного струму. Як корозійноактивного середовища застосовували 3 % розчин хлориду натрію.

Зразки покриттів чистого нікелю та сплаву нікель–фосфор одержували одночасно у двох послідовно підключених комірках. Для осадження чистого нікелевого покриття використовували електроліт такого складу, г/л: сульфатат нікелю 250–300, хлорид нікелю 25–30, борна кислота 20–30, ортофосфорна кислота 40–55, сахарин 0,5–1,5.

Результати та обговорення. у результаті виконаних рентгеноструктурних досліджень виявили, що нікель, електрокристалізований в електроліті без додавання гіпофосфіту натрію, має кристалічну структуру з гранецентрованою кубічною (ГЦК) ґраткою. Так, на рисунку 1, а чітко видно, що дифракційні максимуми (111), (200), (220), (311) та (222) нікелю, отриманого в електроліті без додавання іонів фосфору, відповідають кристалічній фазі з ГЦК ґраткою.

Додавання ж в електроліт іонів фосфору викликає аморфізацію нікелевих сплавів у процесі їх електроосадження. Так, дифрактограма, наведена на рисунку 1, б, характеризується наявністю гало під кутами 2θ , близькими до 45°, що свідчить про

виникнення в сплавах аморфної структури. При цьому аморфізація структури відбувається в досить широкому температурному інтервалі (від 50 до 80 °С), що відповідає масовій концентрації фосфору від 6,1 до 6,4 %.

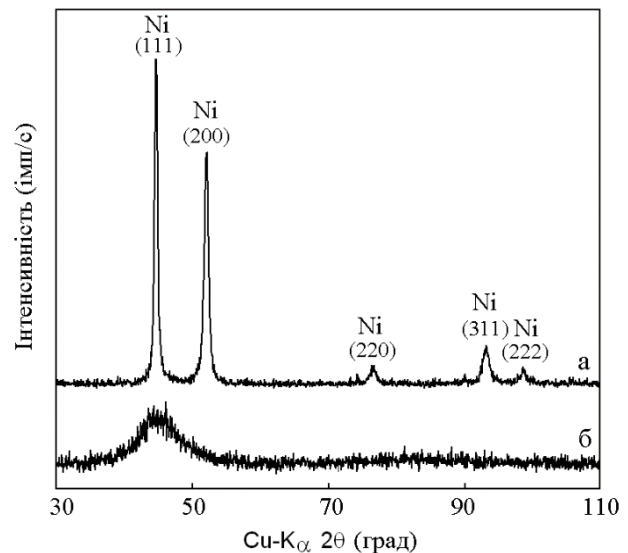


Рис. 1. Дифрактограми покриттів нікелем (а) та сплавом нікель – фосфор (б), одержаних за температури електроліту 50 °С та густини струму 10 А/дм²

Як свідчать дані електронно-мікроскопічного аналізу одержаних зразків, поверхня нікелевих сплавів з аморфною структурою характеризується більш згладженим рельєфом порівнянно з поверхнею нікелю, який має кристалічну структуру (рис. 2). Крім того, аморфні нікелеві покриття мають значно менше пор порівняно з кристалічними нікелевими покриттями.

Одержані експериментальні результати цілком узгоджуються з даними роботи [8], виконаної нами раніше, в якій цілеспрямовано одержували електроосаджені метали/сплави у вигляді фаз з аморфною структурою затверділої металеві рідини із запобіганням процесу кристалізації.

Дослідження швидкості корозії отриманих покриттів у взаємозв'язку з їх структурою (рис. 3) дозволило виявити ефект підвищення корозійної стійкості покриттів за рахунок формування в них аморфної структури. При цьому корозійна стійкість покриття аморфним сплавом Ni–P

зростає на 30 % порівняно з аналогічним

показником чистого нікелевого покриття.

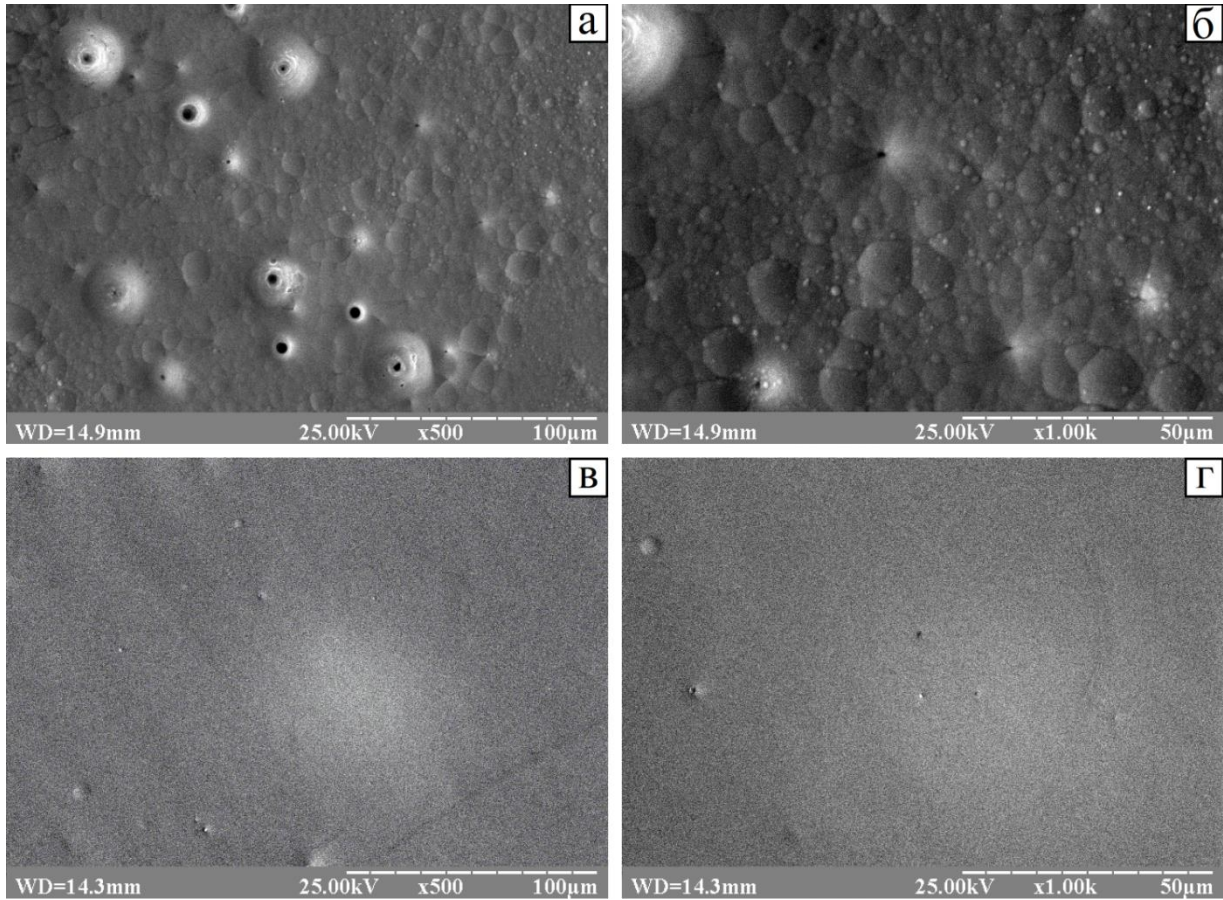


Рис. 2. Електронномікроскопічне зображення морфології поверхні нікелевих покриттів (а, б) та покриттів сплавом Ni-P (в, г), одержаних за температур електроліту 20 °C (а, б), 60 °C (в, г), і густини струму 15 A/дм², (а, в – ×500, б, г – ×1000)

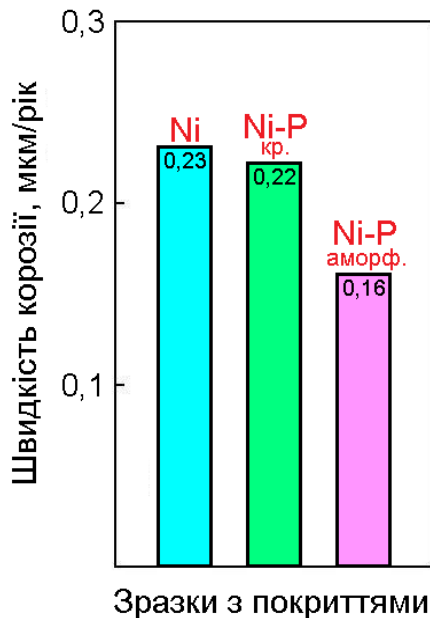


Рис. 3. Швидкість корозії нікелевих покриттів із різною структурою

Формування аморфної структури в нікелевих сплавах, легованих фосфором, під

час їх електроосадження можна пояснити на основі концепції електрохімічного фазоутворення металів та сплавів через стадію переохолодженого рідкого стану.

Справді, якщо прийняти, що фазоутворення електроосаджуваних сплавів відбувається шляхом виникнення переохолодженої рідкої фази і подальшого її затвердіння, то входження до кластерів атомів металу, що перебувають у рідкому стані, атомів неметалу, що значно відрізняються від них за розміром, будуть пригнічувати зародкоутворення під час формування кристалічної структури. І в результаті такого запобігання процесу кристалізації металеві рідини, що твердіє, за надшвидкого електрохімічного утворення атомів сформується аморфна структура, яка не матиме дальнього порядку в розташуванні атомів.

Отже, цілеспрямоване одержання аморфної структури в нікелевих електропокриттях шляхом легування їх фосфором для пригнічення зародкоутворення під час електроосадження – це один із перспективних напрямків одержання покриттів із підвищеною корозійною стійкістю.

Висновки

1. Вивчено вплив факторів на структуру та властивості електрохімічних покриттів сплавом нікель – фосфор. Установлено, що

додавання в електроліт нікелювання іонів фосфору викликає формування аморфної структури у покриттях, при цьому утворюються шари сплаву Ni–P практично без наявності пор.

2. Установлено ефект підвищення корозійної стійкості електрохімічного покриття сплавом нікель – фосфор (на 30 %) за рахунок формування аморфної структури затверділої металевої рідини із запобіганням процесу кристалізації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия : учеб., 4-е изд., испр. и перераб. Москва : Высшая школа, 1984. 519 с.
2. Agarwala R. C., Agarwala V. Electroless Alloy/Composite Coatings : a review. *Sadhana*. 2003. Vol. 28, p. 3&4. Pp. 475–493.
3. Lekmine F., Ben Temam H., Naoun M., Hadjadj M. Mechanical Characterization of Electrodeposition of Ni–P Alloy Coating. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020. Vol. 12, № 1. Pp. 01001–01005.
4. Короляничук Д. Г., Овчаренко В. І. Структура та фізико-механічні властивості електрокристалізованих покриттів сплавом Ni–P. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2022. № 4 (99). С. 40–46.
5. Girin O. B. Electrochemical Phase Formation via a Supercooled Liquid State Stage : Phenomenon Description and Applications. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2024. Vol. 28, № 5. Pp. 1427–1461.
6. Girin O. B. Review – Electrochemical Phase Formation via a Supercooled Liquid State Stage : Metastable Structures and Intermediate Phases. *Journal of The Electrochemical Society*. 2022. Vol. 169, № 9. Pp. 092511.
7. Короляничук Д. Г., Овчаренко В. І., Коломієць О. В., Гірін О. Б. Патент України на корисну модель № 141090 МПК C25D 3/12. Україна. Електроліт для електроосадження Ni–P покриттів; заявник та патентовласник : ДВНЗ «Укр. держ. хім.-технол. ун-т», опубл. 25.03.2020. Бюл. № 6. 2 с.
8. Girin O. B. Electrochemical Amorphous Phase Formation in Metals. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2019. Vol. 54, № 2. Pp. 391–396.

REFERENCES

1. Antropov L.I. *Teoreticheskaya elektrokimiya : ucheb., 4-ye izd., ispr. i pererab* [Theoretical electrochemistry : textbook, 4th ed., rev. and rework]. Moscow : Vysshaya Shkola Publ., 1984, 519 p. (in Russian).
2. Agarwala R.C. and Agarwala V. Electroless Alloy/Composite Coatings : a review. *Sadhana*. 2003, vol. 28, parts 3&4, pp. 475–493.
3. Lekmine F., Ben Temam H., Naoun M. and Hadjadj M. Mechanical Characterization of Electrodeposition of Ni–P Alloy Coating. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2020, vol. 12, no. 1, pp. 01001–01005.
4. Korolianchuk D.H. and Ovcharenko V.I. *Struktura ta fizyko-mekhanichni vlastyvoli elektrokrystalizovanykh pokryttiv splavom Ni–P* [Structure and physical and mechanical properties of electrocrystallized Ni–P alloy coatings]. *Metaloznavstvo ta termichna obrobka metaliv* [Metallurgy and Heat Treatment of Metals]. 2022, no. 4 (99), pp. 40–46. (in Ukrainian).
5. Girin O.B. Electrochemical Phase Formation via a Supercooled Liquid State Stage : Phenomenon Description and Applications. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2024, vol. 28, no. 5, pp. 1427–1461.
6. Girin O.B. Review – Electrochemical Phase Formation via a Supercooled Liquid State Stage : Metastable Structures and Intermediate Phases. *Journal of The Electrochemical Society*. 2022, vol. 169, no. 9, pp. 092511.
7. Korolianchuk D.H., Ovcharenko V.I., Kolomiiets O.V. and Hirin O.B. *Patent Ukrainy na korysnu model № 141090 MPK S25D 3/12. Ukraina. Elektrolit dlia elektroosadzhenia Ni–P pokryttiv; zaiavnyk ta patentovlasnyk DVNZ “Ukr. derzh. khim.-tekhno. un-t”, opubl. 25.03.2020, biul. № 6* [Patent of Ukraine for a utility model no. 141090 IPC C25D 3/12. Ukraine. Electrolyte for electrodeposition of Ni–P coatings; the applicant and patent holder of the SHEI “Ukrainian State Chemical and Technological University”, publ. 25.03.2020, biul. no. 6]. 2 p. (in Ukrainian).
8. Girin O.B. Electrochemical Amorphous Phase Formation in Metals. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2019, vol. 54, no. 2, pp. 391–396.

Надійшла до редакції: 12.04.2024.