

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ПЛЕНОК Co-P

Електрохімічним та гравіметричним методами досліджено вплив високих перенапруг при електроосажденні на корозійно-електрохімічну поведінку аморфних плівок Co-P, отриманих осажденням із водяного розчину електроліту. Встановлено, що сплави, осажені при більш високих перенапругах на катоді, виявляють більш високу корозійну стійкість.

Электрохимическим и гравиметрическим методом исследовано влияние высоких перенапряжений при электроосаждении на коррозионно-электрохимическое поведение аморфных пленок Co-P, полученных осаждением из водного раствора электролита. Установлено, что сплавы, осажденные при более высоких перенапряжениях на катоде, проявляют более высокую коррозионную стойкость.

Electrochemical and gravimetric methods are used in order to research the influence of high overvoltages during electroplating on corrosive and electrochemical behavior of amorphous Co-P films, which were made using deposition from water solution of an electrolyte. It is obtained that alloys, which were plated using higher overvoltages on cathode, are more corrosion-resistant.

Введение

Использование импульсных режимов электроосаждения дает возможность получать сплавы в более неравновесном состоянии по сравнению со стационарными режимами, а значит и с более уникальными физико-химическими свойствами. Поэтому способ импульсного осаждения аморфных металлических пленок на проводящие подложки из-за широких возможностей управления процессами получения сплавов, а именно с помощью изменения параметров тока, используется для получения высокоадгезионных и коррозионностойких защитных покрытий [1 – 5].

Целью данной работы являлось исследование влияния величины и скорости нарастания перенапряжения на катоде на коррозионную стойкость аморфных пленок Co-P. Аморфные и нанокристаллические сплавы на основе кобальта из-за особенностей своего строения обладают рядом уникальных физических структурно-чувствительных свойств, что делает данное исследование коррозионных свойств сплавов актуальным.

Материалы и методика

Сплавы Co-P осаждали из водного раствора электролита следующего состава (в г/л): $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 280; H_3BO_3 – 30. В качестве аморфизирующей добавки использовался гипофосфит натрия. При осаждении постоянным током аморфное состояние фиксировалось при концентрации гипофосфита натрия в растворе электролита не менее 12 г/л, а на импульсном токе концентрация гипофосфита натрия была уменьшена до 9 г/л. Кислотность водного раствора электролита составляла (рН) 2...2,5. Осаждение проводили на медненный текстолит

при комнатной температуре постоянным током плотностью 100 А/м^2 и прямоугольными импульсами тока с частотой следования (f – 10 Гц) и скважностью (Q – 25), средняя плотность тока составляла 100 А/м^2 . Толщина исследуемых пленок составляла 15...20 мкм. Фазовый состав пленок контролировался с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0 в монохроматизированном Mo-K α излучении. Морфологию поверхности пленок исследовали на металлографическом микроскопе МИМ-8. Ускоренные коррозионные испытания соответствовали ГОСТ 9308-85 и заключались в погружении образцов в 3 % раствор хлористого натрия. Определение скорости коррозии осуществляли гравиметрическим (по потере массы металлического покрытия) и электрохимическим (снятие поляризационных кривых анодного растворения на потенциостате П-5827М в квазипотенциостатическом режиме при скорости развертки потенциала 20 мВ/с и $t = 293 \text{ К}$). Внешний осмотр образцов производился ежедневно до появления первых признаков коррозии с оценкой по 10-ти бальной шкале по ГОСТ 9.041-74 п. 1.5.2 [6].

Результаты и их обсуждение

В работах [7, 8] отмечалось, что на фазовый состав и структуру пленок Co-P существенное влияние оказывают режимы электроосаждения. Отличительной особенностью электроосаждения на импульсном токе является возможность получения из одного электролита пленок с аморфной и кристаллической структурой с помощью изменения одной лишь величины перенапряжения на катоде [9, 10]. Следует отметить, что на структуру осаждаемых сплавов основное влияние оказывает скорость нарастания

катодного перенапряжения. С помощью вариации скорости нарастания перенапряжения на катоде можно в широких пределах изменять структуру осаждаемых пленок Co-P. При электроосаждении на импульсном токе реализуется механизм электрокристаллизации, отличающийся большой неравновесностью процессов зарождения и роста кристаллов, что обусловлено большими значениями скоростей нарастания и спада перенапряжения. При электроосаждении на постоянном токе такая неравновесность наблюдается только в момент включения тока, а на импульсном токе это повторяется с частотой, заданной режимом осаждения.

Известно, что коррозионная стойкость является структурно-чувствительной характеристикой, и с увеличением доли аморфной составляющей в пленках происходит ее увеличение [11]. Для определения зависимости коррозионной стойкости пленок сплава Co-P от величины и скорости нарастания катодного перенапряжения параметры режимов осаждения и концентрация аморфизирующей добавки выбирались так, что образцы, полученные на постоянном и импульсном токе, имели аморфную структуру. На рис. 1 приведена дифрактограмма сплава Co-P в монохроматизированном Mo-K α излучении.

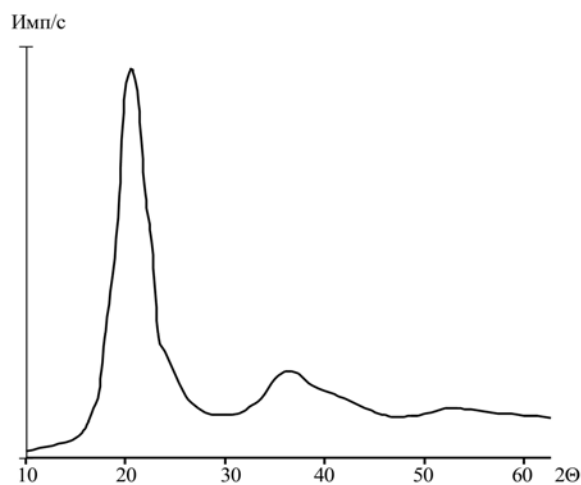


Рис. 1. Дифрактограмма сплава Co-P

На дифрактограмме видны три типичных диффузных максимума, которые аналогичны кривым рассеяния рентгеноаморфных металлических стекол класса металл-металлоид [1 – 5].

На рис. 2 приведены характерные осциллограммы зависимости катодного перенапряжения от времени в процессе осаждения пленок Co-P импульсным током. Из рис. 2 видно, что зависимость катодного перенапряжения от времени имеет ярко выраженный максимум ($\eta_{\max} = 0,8$ В), приходящийся на время окончания действия импульса тока ($t_n = 4$ мс). Во

время паузы между импульсами тока ($t_p = 96$ мс) перенапряжение спадает по экспоненте до остаточного значения ($\eta_{\text{ост}} = 0,49$ В).

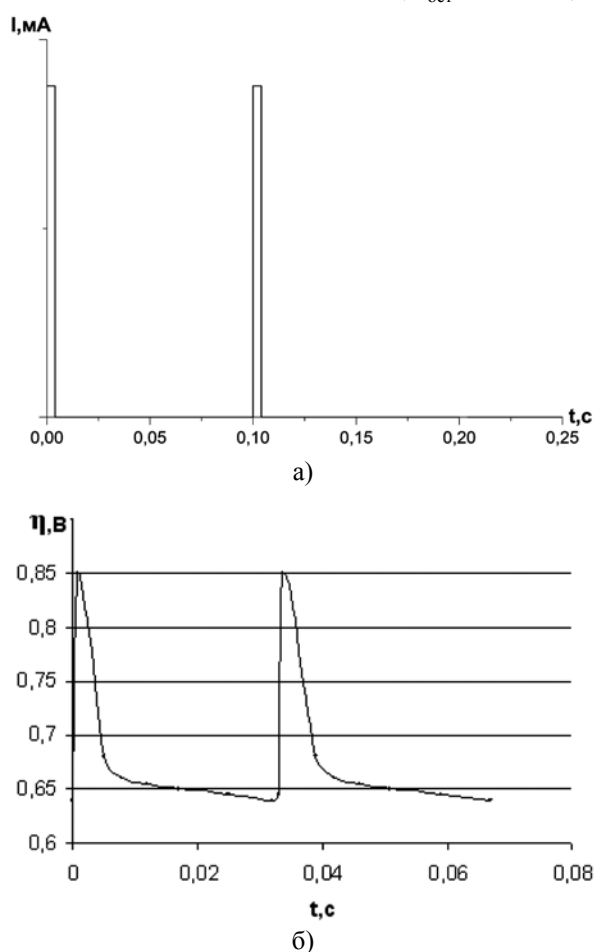


Рис. 2. Схематическое изображение импульсов тока (а) и соответствующая им осциллограмма зависимости катодного перенапряжения от времени (б): сплав Co-P ($f = 10$ Гц, $Q = 25$)

В табл. 1 представлены зависимости влияния скорости изменения катодного перенапряжения на структуру пленок Co-P. В табл. 1 приведены следующие обозначения: f и Q — частота и скважность импульсов тока; j — плотность тока; η_{\max} и $\eta_{\text{ост}}$ — максимальное и остаточное значение катодного перенапряжения; $V_{\text{нар}}$ и $V_{\text{сп}}$ — скорость нарастания и спада катодного перенапряжения.

Результаты коррозионных испытаний покрытий сплава Co-P, полученных на постоянном и импульсном токе, представлены в табл. 2 и на рис. 3. Из рис. 3, на котором представлены зависимости изменения массы на единицу поверхности ($\Delta m/S$) от времени (t) пребывания образцов в растворе NaCl, видно, что все исследуемые образцы имели высокую коррозионную стойкость в растворе NaCl.

Зависимость структуры пленок Со-Р от режима электроосаждения

Режим осаждения	j (А/дм ²)	f (Гц)	Q	η_{\max} (В)	$\eta_{\text{ост}}$ (В)	$V_{\text{НАР}}$ (В/с)	$V_{\text{СП}}$ (В/с)	Структура
Постоянный ток	1	-	-	0,26	-	-	-	Аморф.
Импульсный ток	1	10	25	0,8	0,49	77,5	3,2	Аморф.

Зависимость показателя изменения массы покрытия Со-Р от времени коррозионных испытаний

Вид покрытия	Режим осаждения	Показатель изменения массы	Продолжительность испытаний, часов				
			24	72	144	192	240
Со-Р	постоянный ток	$\text{кг/м}^2 \cdot \text{ч} \times 10^{-3}$	0,173	0,145	0,129	0,093	0,093
	импульсный ток		0,173	0,127	0,098	0,066	0,066

Согласно результатам испытаний коррозионной стойкости пленок Со-Р, приведенных в табл. 2, в течение 144 часов, скорость коррозии пленок, осажденных на постоянном и импульсном токах, была не меньше 0,114 мм/год и 0,086 мм/год, соответственно. В дальнейшем растворимость покрытий уменьшается, и скорость коррозии составляет 0,078 мм/год и 0,067 мм/год соответственно.

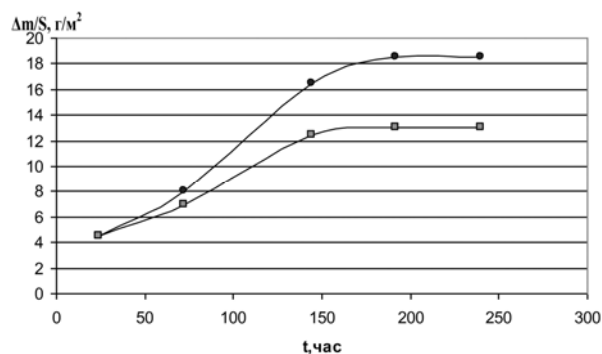


Рис. 3. Зависимость изменения массы покрытий Со-Р на единицу площади от времени испытаний:
● — постоянный ток, ■ — импульсный ток

Необходимо отметить, что скорость коррозии исследуемых образцов была равномерной. Однако в пленке Со-Р, которая была получена на импульсном токе, изменение массы на протяжении 144 часов происходит медленнее, чем в пленке, полученной на постоянном токе. После 144 часов устанавливается постоянная очень низкая скорость коррозии, причем в течение 96 часов масса покрытия, полученного на импульсном токе, в отличие от покрытия, полученного на постоянном токе, не уменьши-

лась за счет образования очень прочной беспористой пассивной пленки [2].

На рис. 4 представлены потенциостатические поляризационные кривые анодного растворения, полученные при $T = 200$ °С, $t = 240$ ч.

Из рис. 4 видно, что поляризационная кривая анодного растворения покрытия Со-Р, полученного на постоянном токе, расположена выше кривой сплава, полученного на импульсном токе. Следовательно, коррозионная стойкость в 3 %-ном растворе хлористого натрия покрытий Со-Р, полученных на импульсном токе, выше покрытий, полученных на постоянном токе. Из рис. 3 и 4 следует, что скорость коррозии кобальт-фосфорных покрытий, полученных на постоянном токе, в 1,14...1,4 раза выше скорости коррозии покрытий, полученных на импульсном токе.

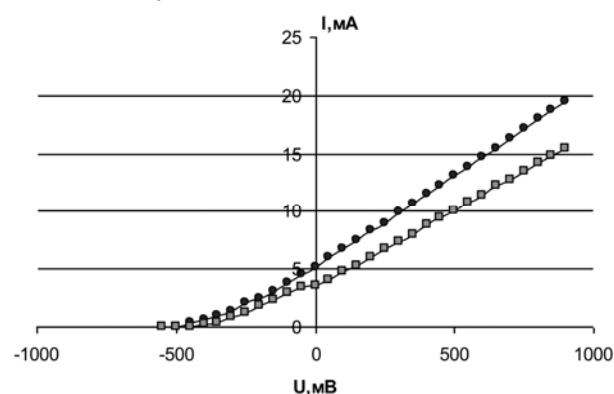


Рис. 4. Поляризационные кривые анодного растворения пленок Со-Р, полученных:
● — постоянный ток, ■ — импульсный ток

Проведенные исследования позволяют утверждать, что в образцах, полученных на импульсных режимах, после пребывания в 3 %-ном водном растворе NaCl образованная защитная пленка более однородная, чем в образцах, полученных на постоянном токе. Это дает возможность сделать вывод о том, что образцы, полученные при больших значениях перенапряжения на катоде, являются более коррозионно стойкими. Если скорость коррозии оценивать в мм/год, то для пленок Co-P, полученных на постоянном токе, она составляет 0,12 мм/год, что позволяет отнести данные покрытия к группе «Пониженно стойкие» с баллом 7. Для пленок Co-P, полученных на импульсном токе, она составляет 0,09 мм/год, что позволяет отнести данные покрытия к группе «Стойких» с баллом 5, согласно существующим ГОСТам [6]. Это может быть обусловлено следующими факторами:

– большим разупорядочением сплава с формированием аморфного состояния при больших скоростях нарастания катодного перенапряжения при импульсном электроосаждении;

– при импульсном электроосаждении структура осаждаемых пленок имеет преимущественно слоистый рост, который препятствует возникновению очагов коррозии, в отличие от столбчатого роста на постоянном токе, где поверхность пленки более неоднородная.

В заключение следует отметить, что на коррозионную стойкость пленок сплава Co-P значительное влияние оказывает режим электроосаждения. Повышенная коррозионная устойчивость аморфных сплавов по сравнению с кристаллическими обусловлена кинетическими факторами, связанными с меньшей термодинамической стабильностью и особенностями их структуры. Благодаря отсутствию дефектов, выполняющих роль активных центров в коррозионных процессах, поверхность аморфных сплавов защищена пассивирующей пленкой и обладает повышенным сопротивлением коррозионному разрушению. Из-за большей реакционной способности поверхности аморфных сплавов окисные пленки на них образуются с гораздо более высокой скоростью, чем на кристаллической поверхности [8 – 12].

Выводы

1. Установлено, что сплавы, осажденные при более высоких перенапряжениях, имеют показатели коррозионной стойкости выше в среднем на 20 % (потеря массы и скорость коррозионного разрушения в 3 %-ном растворе NaCl), проявляя более высокую коррозионную стойкость по сравнению с пленками, полученными в более равновесных условиях на постоянном токе.

2. Особенности коррозионно-электрохимического поведения исследованных пленок можно связать с образованием на поверхности аморфных сплавов защитной пассивирующей пленки, повышающей их коррозионную стойкость.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Riveiro, J. M. Structural Relaxation of Co-P Amorphous Alloys [Текст] / J. M. Riveiro, A. Hernando // Phys. Rev. B1. – 1985. – V. 32, № 8. – P. 5102-5106.
2. Должников, С. В. Процессы структурной релаксации при термовоздействии на аморфный сплав Co-P [Текст] / С. В. Должников, С. Н. Золотарев, В. С. Плотников // Поверхность: Физ., химия, мех. – 1992. – № 7. – С. 109-114.
3. Enthalpic study and structural evolution of electrolytically made amorphous $Co_{1-x}P_x$ alloys on the magnetic and structural properties of perpendicular magnetic anisotropy [Текст] / A. Flechon et al. // J. Non-Cryst. Solids. – 1987. – V. 91, № 3. – P. 293-305.
4. Lanotte, L. Structural order and magnetism of Co-P alloys produced by electrochemical deposition [Текст] / L. Lanotte, P. Matteazzi, V. Tagliaferri // Mater. Sci. and Technol. – 1990. – V. 6, № 2. – P. 146-150.
5. Co-P electrodeposited alumite films with in-plane magnetization [Текст] / H. Daimon et al. // Jap. J. Appl. Phys. Pt. 1. – 1990. – V. 29, № 9. – P. 1675-1679.
6. Рачев, Х. Справочник по коррозии [Текст] / Х. Рачев, С. Стефанова. – М.: Мир, 1982. – 516 с.
7. Дослідження впливу катодної перенапруги на структуру електроосаджених плівок Ni-P, Co-P [Текст] / О. М. Гуливец та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 3. – С. 572-577.
8. Каспаров, О. В. Влияние дефектов кристаллической решетки на коррозионно-электрохимическое поведение металлов и сплавов [Текст] / О. В. Каспаров, Я. М. Колотыркин // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. – Т. 8. – М.: ВИНТИ, 1982. – С. 51.
9. Заблудовский, В. А. Условия образования пересыщенного твердого раствора внедрения водорода в никеле при импульсном электролизе [Текст] / В. А. Заблудовский // Электрохимия. – 1985. – Т. 21, № 7. – С. 874-877.
10. Гуливец, А. Н. Исследование структурных превращений в сплавах кобальт-фосфор, электроосажденных импульсным током [Текст] / А. Н. Гуливец, В. А. Заблудовский, А. С. Баскевич // Металлы. – М., 2006. – № 3. – С. 97-101.
11. Томашев, Н. Д. Коррозия и коррозионностойкие сплавы [Текст] / Н. Д. Томашев, Г. П. Чернова // Успехи современного металлостроения. – М.: Металлургия, 1973. – С. 222-223.
12. Томашев, Н. Д. Пассивность и защита металлов от коррозии [Текст] / Н. Д. Томашев, Г. П. Чернова. – М.: Наука, 1965. – 208 с.

Поступила в редколлегию 26.03.2009.