

PROCESY KOROZJI STOPÓW Ni-P

dr inż. Andrzej Królikowski

*Katedra Chemii Nieorganicznej i Technologii Ciała Stałego, Wydział Chemiczny,
Politechnika Warszawska*

Stopy Ni-P wykazują dużą twardość, dużą odporność na korozję i zużycie oraz atrakcyjne właściwości katalityczne, magnetyczne i elektryczne. Ta unikalna kombinacja właściwości użytkowych powoduje szerokie zastosowania tych materiałów w przemyśle elektronicznym, lotniczym, chemicznym maszynowym i motoryzacji. W agresywnych środowiskach stopy Ni-P korodują wolniej niż stale nierdzewne. Jednak mechanizm ich odporności korozyjnej jest wciąż przedmiotem kontrowersji.

Przedmiotem seminarium będzie przedstawienie wyników badań nad otrzymywaniem, strukturą i procesami korozji stopów Ni-P o różnym składzie i strukturze krystalicznej.

Stwierdzono wpływ metody otrzymywania stopów Ni-P (bezprądowe osadzanie, elektroosadzanie, szybkie chłodzenie) na ich zachowanie korozyjne. Opracowano metody elektroosadzania i bezprądowego osadzania powłok Ni-P w szerokim zakresie składu chemicznego (do 30 at.% P) do badań korozyjnych (grubość, jednorodność). Na podstawie badań XRD stwierdzono strukturę krystaliczną stopów zawierających do 10 at.% P, strukturę przejściową (krystaliczną lub amorficzną) dla stopów zawierających 10-16 at.% P i strukturą amorficzną stopów zawierających ponad 16 at.% P.

Na podstawie badań woltamperometrycznych, amperometrycznych i impedancyjnych wykazano zasadnicze różnice w przebiegu anodowego roztwarzania stopów krystalicznych i amorficznych w roztworach kwaśnych i obojętnych. Stopy krystaliczne ulegają aktywnemu roztwarzaniu, natomiast stopy amorficzne wykazują zahamowanie anodowego roztwarzania – quasi-pasywność. Skokowa zmiana parametrów korozyjnych w zakresie występowania struktury przejściowej wskazuje na odmienny mechanizm roztwarzania stopów krystalicznych i amorficznych.

Wykazano, że zahamowanie roztwarzania stopów amorficznych następuje w wyniku formowania barierowej warstwy wierzchniej, kontrolowanego dyfuzją w stanie stałym. Stwierdzono specyficzne cechy tego zahamowania, odróżniające ten proces od pasywacji tlenkowej Ni w roztworach kwaśnych:

- zahamowanie roztwarzania w zakresie aktywnym Ni i szybsze roztwarzanie w zakresie pasywnym Ni,
- słaba zależność od pH roztworu,
- słaby wpływ jonów chlorkowych w roztworze,
- brak tlenkowych / wodorotlenkowych związków Ni i śladowe ilości fosforanów na powierzchni (analiza XPS),

Zahamowanie anodowego roztwarzania amorficznych stopów Ni-P nie może być tłumaczone tworzeniem tlenkowej i tlenkowo-fosforanowej warstwy pasywnej. Inne, przedstawiane w literaturze, interpretacje tego zahamowania: pasywacja w wyniku adsorpcji jonów podfosforynowych lub powierzchniowej akumulacji pierwiastkowego fosforu nie uwzględniają strukturalnego uwarunkowania tego zjawiska, które występuje tylko dla stopów amorficznych.

Na podstawie doniesień literaturowych, wskazujących na:

- występowanie różnych faz w stopie amorficznym (uporządkowania bliskiego zasięgu),
- wiązanie chemiczne Ni i P (przeniesienie ładunku) w stopie amorficznym,

- zanik zahamowania anodowego roztwarzania w wyniku rekrystalizacji stopów, za wyjątkiem stopów zawierających ok. 25% P

zapropozowano model anodowego roztwarzania amorficznych stopów Ni-P, w którym zahamowanie roztwarzania jest wiązane z powierzchniowym wzbogaceniem stopu w trwałą fazę o strukturze elektronowej / uporządkowaniu bliskiego zasięgu zbliżonych do fosforu niklu Ni_3P . Ta modyfikacja warstwy wierzchniej stopu następuje w następstwie jego niestechiometrycznego roztwarzania. Przedstawiono wyniki badań XPS i XAES wnętrza i warstwy wierzchniej anodowo polaryzowanych stopów wspierające tę koncepcję.

Otrzymano trójskładnikowe stopy Ni-M-P (gdzie M: Sn, W). Dodanie drugiego metalu powoduje przesunięcie zakresu zawartości P, w którym te stopy wykazują strukturę amorficzną. Obserwowana zmiana zachowania anodowego tych stopów jest bardziej związana z modyfikacją ich struktury niż z chemicznym działaniem dodatku stopowego.

Przeprowadzono też badania wydzielania wodoru na stopach Ni-P, jako reakcji katodowej w procesie korozji z depolaryzacją wodorową. Stwierdzono podobną aktywność stopów Ni-P niezależnie od ich struktury, zbliżoną do aktywności niklu. W przypadku stopów nanokrystalicznych obserwowano znaczny wzrost aktywności po wstępnej polaryzacji anodowej, co wiązano z rozwinięciem ich powierzchni i pokryciem warstwą fosforową / fosforanową. Ten fakt koresponduje z postulowanym wykorzystaniem takich materiałów jako katalizatorów reakcji wydzielania wodoru, a także odsiarczania paliw.