

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 621.357

DOI: 10.30977/BUL.2219-5548.2025.109.0.9

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСАДЖЕННЯ ТА КОРОЗІЙНОЇ ПОВЕДІНКИ
СПЛАВІВ Co-Ni В УМОВАХ, НАБЛИЖЕНИХ ДО СЕРЕДОВИЩА
ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮНенастіна Т. О¹., Сахненко М. Д²., Єгорова Л. М¹.¹ Харківський національний автомобільно-дорожній університет² Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Анотація. Нанесення захисних покриттів є дієвим способом підвищення довговічності конструкційних матеріалів, що дає змогу суттєво продовжити термін їх експлуатації та розширити можливості застосування в різних умовах. У статті подано результати дослідження впливу густини катодного струму на склад, мікроструктуру та корозійну стійкість покриттів системи Co-Ni, отриманих із цитратного електроліту в гальваностатичному режимі. Метою дослідження є підвищення ефективності захисту сталевих арматур, що експлуатується в лужному середовищі цементного каменю. Показано, що зі зростанням густини струму від 2 до 12 А/дм² вміст кобальту в сплаві зростає до 31 %, однак оптимальних показників досягають за 6–8 А/дм². У цих умовах формуються блискучі, щільні, дрібнокристалічні покриття з високим виходом за струмом (до 84 %) та глибинним показником корозії 0,005–0,015 мм/рік у 0,1 М розчині NaOH. Встановлено, що за підвищеного вмісту кобальту корозійна стійкість знижується внаслідок зниження стабільності пасивної плівки. Рекомендовано застосування імпульсного осадження для покращення однорідності та зменшення поруваності покриттів. Отримані результати підтверджують доцільність використання Co-Ni-покриттів для довгострокового захисту арматури.

Ключові слова: покриття Co-Ni, електроосадження, густина катодного струму, корозійна стійкість, лужне середовище, цитратний електроліт.

Вступ

У сучасному будівництві залізобетонні конструкції є основою більшості інфраструктурних об'єктів, зокрема мостів [1], тунелів, дорожнього покриття, гідротехнічних споруд, промислових і житлових комплексів. Проте однією з основних причин зниження їх довговічності та надійності є корозійне руйнування сталевих арматур, що виникає внаслідок проникнення агресивних агентів, таких як хлориди (наприклад, з протиожеледних матеріалів), вуглекислий газ, волога, сульфати тощо. Погіршення стану арматури також прискорюється під впливом циклів заморожування й відтавання, що призводить до утворення мікротріщин у бетоні, зниження адгезії та прискорення корозійних процесів [2].

Для забезпечення довговічності конструкцій актуальним є пошук ефективних методів захисту арматури, що поєднували б високу антикорозійну ефективність, стабільність у хімічно агресивних середовищах, сумісність з бетоном та економічну доцільність. Серед традиційних методів варто згадати гаряче та електролітичне цинкування, нанесення епок-

сидних і полімерних покриттів, катодний захист, використання інгібіторів корозії [3–5]. Однак кожен із цих підходів має певні обмеження – від нестабільності до дії хлоридів до зниження зчеплення з бетоном або високої вартості.

Одним із перспективних напрямів у цій сфері є використання гальванічних покриттів [6, 7], зокрема сплавів нікель-кобальт, які визначаються високою електрохімічною стабільністю, зносостійкістю та можливістю модифікації структури за допомогою зміни складу електроліту або режиму електроосадження. Покриття на основі Co-Ni утворюють щільні, блискучі, дрібнокристалічні шари, що ефективно перешкоджають доступу корозійно-активних агентів до металевих основ. Водночас такі покриття сумісні з бетоном і не погіршують його адгезійних властивостей [8, 9].

Крім того, нікель-кобальтові покриття мають високу стабільність у лужних середовищах, типових для цементного каменю, що робить їх особливо доцільними для використання в армованих бетонних конструкціях. Завдяки гнучкості у варіюванні вмісту коба-

льту можна досягати оптимального балансу між антикорозійною та механічною ефективністю [10].

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Упродовж останніх років нікель-кобальтові сплави активно досліджують як ефективний засіб антикорозійного захисту сталевих елементів, зокрема арматури в залізобетонних конструкціях. Їх здатність формувати щільні, дрібнокристалічні шари з високими антикорозійними властивостями робить нікель-кобальтові покриття перспективними для використання в агресивних середовищах, таких як морська вода або бетон, насичений хлоридами.

Дослідження показали, що покриття нікель-кобальт мають вищу корозійну стійкість порівняно з чистим нікелем, що зумовлено зміною електрохімічної поведінки сплаву внаслідок введення кобальту. Наприклад, у дослідженні [9] встановлено, що електроосаджені покриття Co-Ni на магнітах NdFeB забезпечують значно кращий захист від корозії, ніж нікелеві покриття, особливо в хлоридних середовищах.

Окрему увагу приділяють супергідрофобним Co-Ni-покриттям сплавами, здатними значно знижувати густину корозійного струму завдяки зменшенню змочування поверхні. У статті [11] зазначено, що такі покриття демонструють кут змочування понад 150° та густину струму лише $5,05 \times 10^{-7}$ А/см², що свідчить про їх високу ефективність як бар'єрного шару.

Порівняння Co-Ni з іншими захисними покриттями, зокрема Zn-Ni, засвідчує перевагу перших у стійкості до вологості та дії хлоридів. За висновками конференції *NACE One Petro* [12], Co-Ni-покриття сплавами демонструють кращу довгострокову стійкість до корозії за умови збереження механічних властивостей.

Крім того, *Praveen* [13] дослідили вплив товщини покриття на корозійну стійкість. Відповідно до їх результатів, у разі збільшення товщини Co-Ni-шару до 20 мкм час до появи тріщин під напруженням збільшується вдвічі, що свідчить про покращення антикорозійних властивостей.

Отже, сучасні наукові дослідження підтверджують високу ефективність Co-Ni-покриттів сплавами для захисту арматури, що робить їх перспективними матеріалами для використання в дорожньому та промисловому будівництві. Подальші роботи вчені зосе-

реджують на оптимізації електролітів і режимів електроосадження з метою покращення адгезії, довговічності та економічної ефективності захисного покриття.

Розв'язанню окресленої проблеми присвячено цю роботу.

Мета статті

Метою роботи є аналіз ефективності використання нікель-кобальтових покриттів для підвищення корозійної стійкості арматури, а також дослідження впливу складу електроліту та режимів осадження на властивості захисного шару.

Методика

Електролітичні покриття сплавами Co-Ni наносили з комплексних цитратних електролітів (табл. 1) на сталеві підкладки марки Ст 3.

Таблиця 1 – Склад електролітів для осадження покриттів Co-Ni

Компонент	Концентрація, моль/дм ³
Сульфат кобальту CoSO ₄	0,2
Сульфат нікелю NiSO ₄	0,2
Тринатрій цитрат Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0,5

Для регулювання кислотності електроліту в межах pH 7,5–8 до складу вводили буферну систему на основі лимонної кислоти в концентрації 0,02 моль/дм³.

Хімічний склад отриманих покриттів аналізували за допомогою методу рентгенофлуоресцентного аналізу з використанням портативного спектрометра «СПРУТ».

Вимірювали щонайменше в трьох різних точках з подальшим усередненням результатів.

Осадження здійснювали в стаціонарному (уніполярному) та імпульсному режимі за умови катодної густини струму 2–10 А/дм², з використанням співвідношення тривалості імпульсу до паузи $t_i/t_n = 2/2$. Температура розчину становила 20–25 °С, тривалість процесу – 30 хв.

Глибинний показник корозії розраховували за результатами масових втрат металевих зразків після визначеної тривалості експозиції в модельному корозійному середовищі. Обчислювали за такою формулою:

$$V = \frac{87,6 \cdot m}{\rho \cdot A \cdot t},$$

де V – глибинна швидкість корозії, мм/рік; m – маса металу, втрачена внаслідок корозії, г; ρ – густина металу, г/см³ (для сталі – 7,85 г/см³); A – площа зразка, см²; t – час експозиції, год; 87,6 – коефіцієнт перерахунку для отримання результату в мм/рік.

Як модельне середовище використано розчин 0,1 М NaOH.

Перед зважуванням зразки очищали від продуктів корозії відповідно до методики [14], ополіскували дистильованою водою, висушували та охолоджували в ексікаторі. Знежирювання здійснювали в спиртоацетоновій суміші. Кожне значення V обчислювали як середнє з трьох паралельних вимірювань.

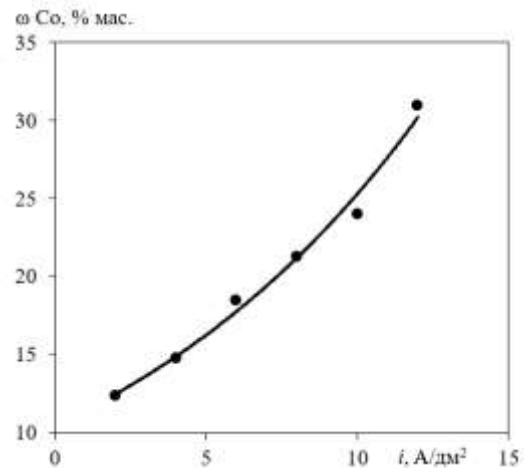
Результати та їх обговорення

Низькі густини струму (0,5–2 А/дм²) дають змогу отримувати тонкі, рівномірні та щільні покриття сплавам Co-Ni, що підходять для прецизійного нанесення або декоративних цілей, однак є малоефективними для захисних антикорозійних покриттів, які потребують товщини понад 5 мкм. Крім того, в таких умовах переважно відновлюється нікель, через що покриття має занижений вміст кобальту (до 5 % мас.).

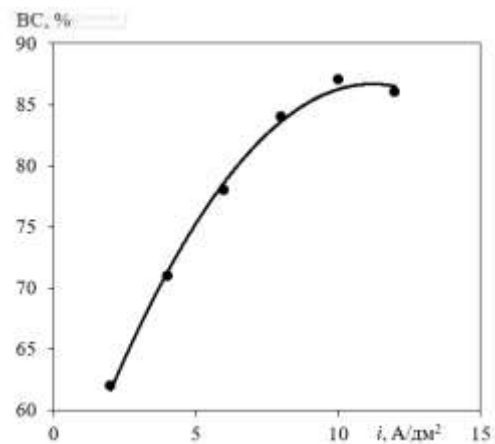
Зі зростанням густини струму від 2 до 12 А/дм² спостерігається поступове збільшення вмісту кобальту в покритті з 12,4 до 31,0 % мас. Це пов'язано з вищою перенапругою відновлення іонів кобальту, що вимагає підвищених струмових навантажень для їх ефективного осадження. Водночас зростає і вихід за струмом, який досягає максимального значення 87 % за умови 10 А/дм², що свідчить про інтенсифікацію процесу осадження сплаву (рис. 1).

За низьких значень струму (2–4 А/дм²) покриття є світлими, матовими або напівблискучими, з помірною товщиною шару (5,2–7,9 мкм). З підвищенням густини струму до 6–8 А/дм² формується щільна, блискуча структура з дрібнозернистою морфологією, що є бажаною з погляду антикорозійних властивостей. Найкраще поєднання складу, блиску та однорідності поверхні спостерігається, якщо густина струму 6–8 А/дм².

Однак у разі подальшого зростання струму до 12 А/дм² з'являються мікродфекти, що можуть негативно впливати на експлуатаційні властивості покриття. Це пов'язано з перевищенням межі дифузійного транспортування іонів, внаслідок чого метал осаджується нерівномірно, а виділення водню стає домінантною побічною реакцією.



а



б

Рис. 1. Вплив густини струму на склад (а) та вихід за струмом (б) електролітичного сплаву Co-Ni, осадженого уніполярним струмом

Також високі густини струму можуть спричинити перегрів катода й викликати внутрішні напруження, що погіршують адгезію шару до підкладки.

Попри високий вихід за струмом і товщину (15,2 мкм), така структура буде менш бажаною для антикорозійного захисту, особливо в умовах дії агресивних середовищ.

Отже, отримані результати дають змогу вважати, що оптимальним діапазоном струмових режимів для формування якісного покриття Co-Ni є інтервал 6–8 А/дм². У цих умовах досягається баланс між складом, структурою та технологічними показниками покриття.

Лужне середовище з $\text{pH} \approx 12\text{--}13$, типове для цементного каменю в бетоні, створює особливі умови для корозії сталевих арматур. У цьому разі покриття на основі нікель-кобальтових сплавів демонструють суттєво вищу стійкість порівняно з незахищеною сталлю або альтернативними покриттями.

За витримки зразків Co-Ni із вмістом кобальту 10–15 % мас. в модельному лужному середовищі покриття мають глибинну швидкість корозії на рівні 0,005–0,015 мм/рік, що відповідає дуже високому рівню корозійної стійкості (табл. 2). Це можна пояснити стабільністю пасивного шару, який формується на основі оксидів NiO, Co₂O₃ та гідроксидів, що додатково ущільнює поверхню металу.

Таблиця 2 – Узагальнені значення глибинних показників корозії Co-Ni-покриттів

Вміст Co, % мас.	Глибинна швидкість, мм/рік	Рівень стійкості
5	0,01	Дуже високий
10	0,007	Дуже високий
23	0,051	Задовільний
31	0,10	Посередній
>40	>0,2	Низький

Із зростанням вмісту кобальту понад 20–30 % ефективність пасивації знижується, глибинний показник може досягати 0,05–0,08 мм/рік, що відповідає задовільному рівню захисту.

Це пояснюється меншою стабільністю оксидної плівки, утвореної на поверхні кобальтмісного сплаву в лужному середовищі, а також можливістю утворення структурних неоднорідностей у покритті, які створюють умови для розвитку локалізованих корозійних процесів.

Також підтверджено, що покриття, отримані імпульсним електроосадженням, мають більш однорідну структуру й нижчу поруваність, що забезпечує зменшення швидкості корозії до 20 % порівняно із стаціонарним струмом. Така технологія дає змогу отримати щільні дрібнокристалічні шари, що краще чинять опір проникненню агресивних іонів, таких як OH⁻ та Cl⁻.

Висновки

Для захисту арматури в лужному середовищі покриттями Co-Ni оптимальним є їх осадження в гальваностатичному режимі за умови густини струму в межах 6–8 А/дм², що забезпечує оптимальне поєднання складу, мікроструктури, виходу за струмом і захисних властивостей покриття.

У лужному середовищі, властивому для залізобетонних конструкцій, найбільш ефективним є використання Co-Ni-покриттів із вмістом нікелю 85–90 %. Саме такі сплави забезпечують стабільну пасивацію та мають глибинний показник корозії, нижчий ніж

0,02 мм/рік, що гарантує тривалий антикорозійний захист арматури без втрати механічних властивостей і адгезії до бетону.

Зростання частки кобальту понад зазначений діапазон призводить до зниження ефективності покриття, що потребує вживання додаткових заходів щодо покращення структури шару.

Література

1. Бережна К. В., Краснов С. М. Дослідження впливу монолітної накладної залізобетонної плити на розподіл зусиль між основними елементами прогонової будови з урахуванням їхньої спільної роботи. *Вісник харківського національного автомобільно-дорожнього університету*. 2023. 100. С. 98–103. DOI: 10.30977/BUL.2219-5548.2023.100.0.98.
2. Neville A. *Properties of Concrete*. 5th ed. London: Pearson Education, 2012. 849 p.
3. Bertolini L., Elsener B., Pedeferra P., Polder R. *Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair*. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. 434 p.
4. Пилипчук А. С., Ільїн В. М. Методи захисту арматури від корозії в бетоні. *Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка*. 2021. № 3. С. 45–50.
5. ISO 12696:2016. Cathodic protection of steel in concrete. International Organization for Standardization, 2016. 41 p.
6. Ved M., Sakhnenko N., Nenastina T., Volobuyev M., Yermolenko I. Corrosion and mechanical properties of nanostructure electrolytic Co-W and Fe-Co-W alloys. *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 50. P. 463–469. DOI: 10.1016 / j.matpr.2021.11.293.
7. Nenastina T. A., Ved M. V., Sakhnenko N. D., Proskurina V. O., Fomina L. P. Galvanochemical formation of functional coatings by the cobalt-tungsten-zirconium alloys. *Functional Materials*. 2020. Vol. 27. No. 2. P. 348–353. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm27.02.348>.
8. Saji V. S., Lee C. W. Electrochemical behavior of Co-Ni electrodeposits: corrosion and passive film studies. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2009. Vol. 13, No. 11. P. 1771–1778. DOI: 10.1007/s10008-009-0993-0.
9. Xu W., Zhao L., Zhao B. Superhydrophobic Ni-Co Coatings with Enhanced Corrosion Resistance. *Coatings*. 2020. Vol. 10, No. 12. Article ID 1164. DOI: 10.3390/coatings10121164.
10. Praveen B. M., Venkatesha T. V. Corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co alloy coatings. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2016. Vol. 25, No. 5. P. 1901–1908. DOI: 10.1007/s11665-016-2051-2.
11. Zhang Zh., Shen Zh. Wu H., Li L., X. Fu Study on Preparation of Superhydrophobic Ni-Co Coating and Corrosion Resistance by Sandblasting-Electrodeposition. *Coatings*. 2020,

- Vol. 10 (12). P. 1164. <https://doi.org/10.3390/coatings10121164>.
12. Rosas O., Hernandez J. Garcia O., Girault C. Ni-Co Electroplating as Corrosion Protection for Carbon Steel Fasteners Used in Oil and Gas. *Paper presented at the CORROSION*. 2018. Paper Number: NACE-2018-11391. <https://onepetro.org/NACECORR/proceedings-abstract/CORR18/All-CORR18/NACE-2018-11391/126194>.
 13. Gunaselvi S., Pazhani K. C. Corrosion Control of Steel Rebars Using Electroless Nickel Coating. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2016. Vol. 69. P. 859–868. <https://doi.org/10.1007/s12666-015-0568-y>.
 14. ДСТУ ISO 8407:2016. Метали і сплави. Видалення продуктів корозії з кородованих зразків. Загальні вимоги та методи.
 10. Praveen B. M., Venkatesha T. V. Corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co alloy coatings. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2016. Vol. 25, No. 5. P. 1901–1908. DOI: 10.1007/s11665-016-2051-2.
 11. Zhang Zh., Shen Zh. Wu H., Li L., X. Fu Study on Preparation of Superhydrophobic Ni-Co Coating and Corrosion Resistance by Sandblasting–Electrodeposition. *Coatings*. 2020, Vol. 10 (12), P. 1164. <https://doi.org/10.3390/coatings10121164>.
 12. Rosas O., Hernandez J. Garcia O., Girault C. Ni-Co Electroplating as Corrosion Protection for Carbon Steel Fasteners Used in Oil and Gas. *Paper presented at the CORROSION*. 2018. Paper Number: NACE-2018-11391. <https://onepetro.org/NACECORR/proceedings-abstract/CORR18/All-CORR18/NACE-2018-11391/126194>.
 13. Gunaselvi S., Pazhani K. C. Corrosion Control of Steel Rebars Using Electroless Nickel Coating. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2016. Vol. 69. P. 859–868. <https://doi.org/10.1007/s12666-015-0568-y>.
 14. DSTU ISO 8407:2016. Метали і сплави. Видалення продуктів корозії з кородованих зразків. Загальні вимоги та методи.
- ### References
1. Berezhna K., Krasnov S., Investigation of the effect of a monolithic reinforced concrete slab on the force distribution between the main components of a span structure, taking into account their collective performance. *Vestnyk Kharkovskoho natsionalnoho avtomobylno-dorozhnoho unyversytetu*. 2023. 100. P. 98–103. DOI: 10.30977/BUL.2219-5548.2023.100.0.98
 2. Neville A. Properties of Concrete. 5th ed. London: Pearson Education, 2012. 849 p.
 3. Bertolini L., Elsener B., Pedferri P., Polder R. Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. 434 p.
 4. Pylypchuk A. S., Il'in V. M. Metody zakhystu armatury vid koroziiyi v betoni. *Budivel'ni materialy, vyroby ta sanitarna tekhnika*. 2021. № 3. S. 45–50.
 5. ISO 12696:2016. Cathodic protection of steel in concrete. International Organization for Standardization, 2016. 41 p.
 6. Ved M., Sakhnenko N., Nenastina T., Volobuyev M., Yermolenko I. Corrosion and mechanical properties of nanostructure electrolytic Co-W and Fe-Co-W alloys. *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 50. P. 463–469. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.11.293
 7. Nenastina T. A., Ved M. V., Sakhnenko N. D., Proskurina V. O., Fomina L. P. Galvanochemical formation of functional coatings by the cobalt-tungsten-zirconium alloys. *Functional Materials*. 2020. Vol. 27. No. 2. P. 348–353. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm27.02.348>
 8. Saji V. S., Lee C. W. Electrochemical behavior of Co-Ni electrodeposits: corrosion and passive film studies. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2009. Vol. 13, No. 11. P. 1771–1778. DOI: 10.1007/s10008-009-0993-0.
 9. Xu W., Zhao L., Zhao B. Superhydrophobic Ni-Co Coatings with Enhanced Corrosion Resistance. *Coatings*. 2020. Vol. 10, No. 12. Article ID 1164. DOI: 10.3390/coatings10121164.
- Ненастіна Тетяна Олександрівна**¹, д. т. н., проф., завідувач кафедри хімії та хімічної технології, тел. (057) 707-36-52, chemistry@khadi.kharkov.ua ORCID: 0000-0001-6108-4023;
- Сахненко Микола Дмитрович**², д. т. н., проф. кафедри фізичної хімії, тел. (057) 707-63-27, sakhnenko@kpi.kharkov.ua;
- Єгорова Лілія Михайлівна**¹, к. х. н., доцент, доцент кафедри хімії та хімічної технології, lilyaegorova@ukr.net, тел. (050) 402-78-95.
- ¹Харківський національний автомобільно-дорожній університет, 61002, Україна, м. Харків, вул. Ярослава Мудрого, 25.
- ²Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2.
- ### Electrodeposition and corrosion behavior of CO-Ni alloys in simulated concrete pore solution
- Abstract. Problem.** The application of protective coatings is one of the most effective ways to improve the durability of structural materials, especially under aggressive environmental conditions. Among these materials, steel reinforcement used in construction is of particular interest due to its prolonged exposure to the alkaline environment of cement stone. Under such operating conditions, reinforcement requires reliable corrosion protection, which makes the study of new coatings with enhanced protective properties highly relevant. The Co-Ni system is considered promising due to its ability to form durable, wear-resistant, and corrosion-resistant coatings. Previous studies have shown that electro-

chemical deposition of Co-Ni alloys from citrate electrolytes allows for control over the microstructure and composition of the coatings by adjusting process parameters. In particular, the cathodic current density plays a key role in determining the phase composition, grain size, coating density, and corrosion resistance. However, despite available publications, the optimization of deposition conditions to achieve maximum protective performance in alkaline environments remains an open question. **Methodology.** The study was conducted by electrodeposition of Co-Ni coatings in galvanostatic mode using a citrate-based electrolyte. The cathodic current density was varied within the range of 2–12 A/dm². The chemical composition of the coatings was determined by spectral analysis, the microstructure was analyzed using scanning electron microscopy, and corrosion resistance was evaluated through testing in a 0.1 M NaOH solution, with calculation of the corrosion depth rate. **Originality.** It was found that increasing the cathodic current density up to 12 A/dm² led to a rise in cobalt content in the alloy up to 31 %. However, the best coating properties were observed at a current density of 6–8 A/dm². Under these conditions, bright, dense, fine-crystalline coatings were formed with a high current efficiency of up to 84 %. The corrosion depth rate was only 0.005–0.015 mm/year, indicating high protective performance. However, a further increase in cobalt content led to decreased

corrosion resistance due to the reduced stability of the passive film. Pulse plating was recommended to improve homogeneity and reduce porosity.

The obtained results confirm the feasibility of using Co-Ni coatings for the long-term protection of steel reinforcement operating in the alkaline environment of cement stone. The application of optimized current parameters and process improvements significantly enhances the effectiveness of corrosion protection.

Keywords: Co-Ni coatings, electrodeposition, cathodic current density, corrosion resistance, alkaline environment, citrate electrolyte.

Nenastina Tetiana¹, Dr. Sci., prof., Department of Chemistry and Chemical Technology, tel. (057) 707-36-52, chemistry@khadi.kharkov.ua;

Sakhnenko Mykola², Dr. Sci., Prof., Department of Physical Chemistry, tel. (057) 707-63-27, sakhnenko@kpi.kharkov.ua;

Egorova Lilya¹, Ph.D (chem.), Associate Professor of the Department of Chemistry and Chemical Technology, tel. 703-61-60, lilyaegorova@ukr.net.

¹Kharkov National Automobile and Highway University, 25, Yaroslava Mudrogo str., Kharkiv, 61002, Ukraine.

²National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 2, Kyrpichova str., Kharkiv, 61002, Ukraine.