

НОВЫЕ СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МЕТАЛЛОВ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ ПРИ АНОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТНОМ НАГРЕВЕ

В.В. Паршутин, Е.А. Пасинковский, А.М. Парамонов, А. В. Коваль, Н.В. Чернышева

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, vlad.parshutin40@mail.ru*

Показано, что использование разработанного электролита позволяет почти вдвое уменьшить содержание углерода в поверхностном слое стали 45, а введение дополнительной операции после электролитного нагрева – окисление в водном растворе едкого натра концентрацией 50–100 г/л – уменьшить почти в 2 раза скорость коррозии. Установлено также, что обработка в другом новом электролите приводит к уменьшению скорости коррозии электролитических железных покрытий более чем в 2 раза.

УДК 620.193.5

Износостойкость и коррозионностойкость деталей прежде всего определяются свойствами поверхностных или близлежащих слоев. Поэтому не всегда есть необходимость в металлургическом изготовлении сплава, обладающего такими свойствами. Проще различными способами создать конверсионный поверхностный слой с заданными параметрами. В этом случае удобно использовать такой процесс, как химико-термическая обработка при анодном электролитном нагреве [1–5].

Известно [6], что наличие углерода в стали повышает скорость коррозии металла за счет наличия карбидной фазы. Обезуглероживание поверхности стали снимает её активные центры и повышает коррозионную стойкость металла. Одним из способов обезуглероживания является анодная химико-термическая обработка в электролите.

При катодной обработке электротехнической стали, содержащей 0,35 вес.% углерода, в водном 15% растворе Na_2CO_3 при напряжении 175В, плотности тока 3–5 А/см², температуре 700±20⁰С (или 885±15⁰С) и выдержке 180 с, в целом содержание углерода снижается почти вдвое на глубине до 0,2 мм [7]. Но на самой поверхности стали наблюдается пятикратное увеличение содержания углерода, что не способствует уменьшению скорости коррозии металла. Кроме того, возникающие при этом эрозия и прижоги дополнительно приводят к локальной коррозии, а местами появляются и развитые питтинги.

При обезуглероживании стали химико-термической анодной обработкой в водном растворе хлористого аммония (NH_4Cl) при напряжении 180 В, плотности тока 1 А/см², температуре образца 650⁰С удастся снизить содержание углерода в поверхностном слое на 28–62% [8]. Охлаждение детали проводили либо в электролите, либо на воздухе. Наряду с обезуглероживанием происходило насыщение поверхности металла азотом за счет высокотемпературного ее окисления в парах водного раствора электролита. Однако в этом случае обезуглероживание поверхности и её азотирование не всегда достаточные, а образуемая в результате закалки оксидная пленка имеет малую толщину и недостаточную сплошность.

Электролитические металлические покрытия используются как декоративные (с применением коррозионно-стойких компонентов) и для восстановления изношенных поверхностей деталей машин [9]. Электролитически осажденное железо обладает более высокой твердостью, чем сталь, полученная металлургическим путем. Железные относятся к категории специальных покрытий и применяются прежде всего для восстановления размеров изношенных деталей станков и сельскохозяйственных машин. Осадки железа используют и при пайке твердосплавных пластин. Однако защитно-декоративными свойствами покрытия не обладают, коррозионная стойкость их невысока, в атмосфере влажного воздуха электролитическое железо окисляется. Повысить коррозионную стойкость покрытий пытаются, осадив на них электролитически слой цинка или никеля. Однако такой способ усложняет технологический процесс, требуя введения дополнительной ванны и источника питания, а также намного увеличивая время подготовительно-заключительных работ. Кроме того, повышая коррозионную стойкость, этот способ часто приводит к снижению физико-механических свойств электролитических осадков.

Известны [10, 11] другие способы повышения коррозионной стойкости железных покрытий – легирование их медью, кобальтом, марганцем или никелем с использованием многокомпонентных электролитов. Однако эти способы не обеспечивают стойкость изделий в некоторых средах, часто приводят к снижению физико-механических показателей осадков.

Коррозионную стойкость покрытий повышают способом химико-термической обработки поверхности детали при анодном процессе электролитного нагрева в водных растворах, содержащих соединения азота, вес. %: 1) NH_4Cl -10 и NH_4OH -5; 2) NH_4Cl -11 и NH_4NO_3 -11 [1]. Охлаждение проводят либо в электролите после выключения тока, либо на воздухе. При этом происходит насыщение поверхностного слоя азотом с образованием нитридов и формирование на нем оксидной пленки за счет высокотемпературного окисления поверхности в парах водного раствора электролита. Однако нитридный слой получается неоднородным и недостаточной глубины, оксидная пленка имеет малую толщину и недостаточную сплошность, что снижает коррозионную стойкость поверхности металла.

Данная работа посвящена разработке способов увеличения физико-механических и коррозионных свойств гальванических покрытий и стальных поверхностей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Химико-термической обработке в электролитах подвергались образцы из стали 45 (состав, вес. %: С – 0,42–0,5, Cr – 0,25, Ni – 0,25, Mn – 0,5–0,8, Si – 0,17–0,37, P – 0,035, остальное – железо) диаметром 15 мм и высотой 10 мм. Обезуглероживание стали и формирование плотной сплошной оксидной пленки проводили в известном [8] электролите, содержащем хлористый аммоний NH_4Cl – 50 г/л (электролит I), и в разработанном электролите, г/л: NH_4Cl – 50, гидроксилламин NH_2OH – 0,05–0,1, гидразинхлорид $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{HCl}$ – 0,1–1,0, остальное – вода (электролит II). Деталь присоединялась к аноду источника тока, напряжение между электродами 220 В, плотность тока 2 А/см², время обработки до 5 минут. После окончания процесса электролитного нагрева в первом случае деталь охлаждали в электролите, а во втором – образец, находящийся под током, вынимали из ванны, выключали ток и сразу же опускали в закалочную среду (раствор едкого натра концентрацией 50–100 г/л) до выравнивания температуры с закалочной средой для проведения дополнительного окисления обработанной поверхности.

Гальванические покрытия осаждали из хлоридного электролита железнения, содержащего хлорид Fe(II) ($\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) – 400 г/л и соляную кислоту (HCl) до pH = 1,0–1,2. Анодом служила пластина из малоуглеродистой стали. Для получения покрытий с высокой адгезией к основе образцы после зачистки, обезжиривания натронной известью и промывки водой подвергали анодной обработке в электролите железнения при плотности анодного тока $i_a = 50\text{--}60$ А/дм² и температуре 60 °С в течение 1 минуты с последующей промывкой в горячей воде при 60 °С. Осаждение вели при плотности катодного тока $i_k = 10$ А/дм². После завершения процесса осаждения образцы промывали в горячей воде.

Анодную химико-термическую обработку образцов с гальваническими покрытиями проводили в известном нашатырно-аммониево-нитратном электролите [2], содержащем, вес. %: NH_4Cl – 11, NH_4NO_3 – 11 (электролит III), и в разработанном электролите, содержащем, г/л: хлористый аммоний NH_4Cl – 75, азотнокислый аммоний NH_4NO_3 – 50, нитрит натрия NaNO_2 – 15, мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – 15 (электролит IV). Если раньше [3] для окисления поверхности образца вводили дополнительную операцию – закалку в растворе нитрита натрия концентрацией 20–30 г/л, то в данном случае ввели его в сам электролит, а закалку проводили непосредственно в электролите. Напряжение на электродах составляло 200 В, плотность тока – 2,5 А/см², а время обработки – 5 минут.

Коррозионное поведение оценивали по скорости коррозии, а также по потенциодинамическим поляризационным кривым (4 мВ/с) и значениям токов анодного растворения, снятым на потенциостате ПИ-50-1,1 в 0,05 М растворе Na_2SO_4 . Стационарные потенциалы измеряли в стандартной ячейке относительно хлоридсеребряного электрода, а потом пересчитывали на нормальную водородную шкалу. Микротвердость модифицированного слоя определяли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,2Н. Содержание углерода устанавливали с помощью химического и локального рентгеноспектрального анализов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Испытания показали (табл. 1 и 2), что химико-термическая обработка стали в электролите II, содержащем NH_4Cl , NH_2OH и $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{HCl}$, и дополнительная закалка в растворе едкого натра снижают токи анодного растворения по сравнению с известным электролитом I, содержащим 50 г/л NH_4Cl , при

потенциалах $\varphi = -0,1$ В (при концентрации едкого натра 75 г/л) в 2,1 и 3,3–8 раз, а при $\varphi = 0,1$ В – в 6,2 и 13,5–25,9 раза. При этом содержание углерода в поверхностном слое уменьшается почти вдвое, а микротвердость растёт с 5600 до 5900–5990 МПа. Последнее свидетельствует об увеличении нитридного слоя. Скорость коррозии уменьшается при 8 часах испытаний в 1,4–2,5 раза, при 24 часах – в 1,4–2 раза, при 72 часах – в 1,8–2,4 раза. Видно, что максимальное снижение скорости коррозии наблюдается при окислении в растворе едкого натра более высокой концентрации. Однако использование концентрации ниже 50 г/л не даёт ожидаемого результата, а при концентрации более 100 г/л коррозионная стойкость конверсионных покрытий практически не увеличивается, зато возрастает опасность для обслуживающего персонала.

Таблица 1. Влияние вида обработки на токи анодного растворения в 0,05 М Na_2SO_4

Способ обработки	I_a , А/м ² при $\varphi = -0,1$ В	I_a , А/м ² при $\varphi = 0,1$ В
Необработанный	168	308
В электролите I	65,2	290
В электролите II	31,4	46,7
С дополнительным окислением в растворе едкого натра 50 г/л	19,8	21,5
С дополнительным окислением в растворе едкого натра 75 г/л	9,7	14,9
С дополнительным окислением в растворе едкого натра 100 г/л	8,1	11,2

Таблица 2. Влияние вида обработки и времени испытаний в 0,05М растворе Na_2SO_4 на содержание углерода в поверхностном слое, микротвердость поверхности и скорость коррозии образцов

Электролит	Способ охлаждения	Микротвердость $H_{ц}$, МПа	Содержание С, вес. %	Скорость коррозии k , г/(м ² ·сут)		
				8 ч	24 ч	72 ч
I	в электролите	5600	0,28	25,4	8,3	5,8
II	в электролите	5900	0,16	18,1	5,8	3,2
	в едком натре 75 г/л	5990	–	10,3	4,1	2,4

Испытания показали (табл. 3), что электролитические покрытия имеют большую коррозионную стойкость по сравнению со сталью благодаря отсутствию в них электрохимически активного карбида железа. При этом токи анодного растворения уменьшаются с 34,07 до 20,2 А/см², потенциал коррозии облагораживается на 340 мВ, а скорость коррозии, например при 8 часах испытаний, уменьшается с 26,0 до 21,01 г/(м²·сут).

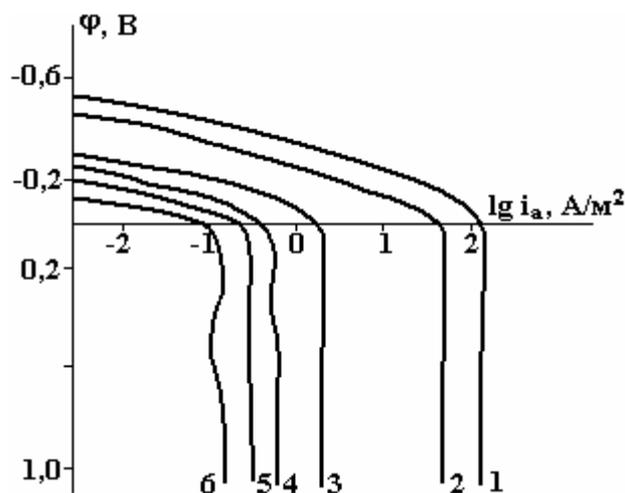
Таблица 3. Значение потенциала коррозии $\varphi_{кор}$, плотности тока анодного растворения i_a и скорости коррозии k при испытании (в 0,05М Na_2SO_4) образцов из стали 45 с различной обработкой: числитель – электролит 3, знаменатель – предложенный электролит IV

Сталь	$\varphi_{кор}$, В	i_a , мА/см ² при $\varphi = +0,3$ В	Скорость коррозии k , г/(м ² ·сут)		
			8 ч	24 ч	72 ч
Без покрытия и термообработки	-0,440	34,07	26,0	16,0	10,4
Без покрытия, азотированная	-0,073/-0,026	8,02/5,1	17,1/14,2	8,3/7,2	4,3/2,7
Железненная, не азотированная	+0,100/+0,150	20,2	21,01	12,4	8,2
Железненная и азотированная	+0,255/+0,310	6,15/2,7	13,6/9,2	5,3/3,1	6,3/4,2

Обработка в предложенном электролите IV приводит к некоторому облагораживанию потенциала коррозии стали с -0,073 до -0,026 В по сравнению с электролитом III, снижению токов анодного растворения с 8,02 до 5,1 А/см² и снижению скорости коррозии при 8 часах испытаний с 17,1 до 14,2 г/(м²·сут). При этом микротвердость поверхности возрастает с 4120 до 5500 МПа, что свидетель-

стует об образовании большого количества нитридов в поверхностном слое по сравнению с известным электролитом III.

Химико-термическая обработка железных электролитических покрытий в предложенном электролите IV по сравнению с электролитом III облагораживает потенциал с +0,255 до +0,310 мВ, снижает токи анодного растворения почти в 3 раза (с 6,15 до 2,7 мА/см²) и уменьшает скорость коррозии при 24 часах испытаний с 5,3 до 3,1 (г/м²·сут). Это происходит благодаря большему числу нитридов, образующихся в поверхностном слое образца, и более сплошной и плотной оксидной пленке, возникающей на образце при закалке.



Поляризационные кривые в растворе 0,05 М Na₂SO₄ стали 45 необработанной (1), железной необработанной (2), обработанной в электролите I (3) и электролите II (4), подвергнутой дополнительной обработке в растворе NaOH 100 г/л (5), железной и обработанной в электролите IV (6)

Изучение потенциодинамических поляризационных кривых (см. рисунок) показывает, что активнее всего растворяется необработанная сталь 45 (кривая 1). Сталь, покрытая электролитическим железом, растворяется существенно медленнее (кривая 2). Однако химико-термическая обработка стали уже в известном электролите I приводит к снижению токов почти на два порядка (кривая 3), а обработка в предложенном электролите II уменьшает токи не менее чем в 5 раз (кривая 4). Если после химико-термической обработки стали в электролите II её подвергнуть дополнительному окислению в растворе едкого натра концентрацией 100 г/л, то токи ещё уменьшатся (кривая 5). Минимальные токи достигаются на стали после железнения и химико-термической обработки в предложенном электролите IV (кривая 6).

Таким образом, разработаны новые способы повышения коррозионной стойкости сталей и гальванических покрытий химико-термической обработкой при анодном процессе электролитного нагрева, позволяющие существенно её увеличить у деталей машин, инструмента и технологической оснастки и повысить их рабочий ресурс.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ревенко В.Г., Паршутин В.В., Шкурпело А.И. и др. Коррозионное и электрохимическое поведение стали 40X после различных вариантов азотирования. *Защита металлов*. 2003, **39**(1), 53–56.
2. Паршутин В.В., Ревенко В.Г., Пасинковский Е.А. и др. Влияние способа ввода азота на электрохимическое, коррозионное поведение и физико-механические свойства модифицированной поверхности сталей. *Электронная обработка материалов*. 2004, **40**(4), 14–33.
3. Паршутин В.В., Пасинковский Е.А. Повышение коррозионной стойкости сталей химико-термической обработкой в электролитах. *Электронная обработка материалов*. 2007, **43**(6), 26–28.
4. Parshutin V., Pasincovski E., Agafii V., Covali A. Methods of Corrosion Resistance Increasing of Iron-based Electroplates. *Corrosion and Anticorrosive Protection*. 2009, (1), 51–59.
5. Паршутин В.В., Пасинковский Е.А., Парамонов А.М. и др. Влияние химико-термической обработки на физико-механические свойства модифицированных поверхностей сталей. *Труды ГОСНИТИ*. 2010, **105**, 180–185.
6. Parshutin V.V. Corrosive and Electrochemical Behavior of Pseudoalloys on the Basis of Tungsten and their Components. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2008, **44**(6), 446–461.

7. Франценок И.В., Анагорский Л.А. и др. Авторское свидетельство СССР, № 502963. *Способ обработки электротехнической стали.*
8. Земский С.В., Белкин П.Н., Пасинковский Е.А. и др. Авторское свидетельство СССР, № 969761. *Способ обезуглероживания стали и электролит для его осуществления.*
9. Петров Ю.Н., Гурьянов Г.В., Бабанова Ж.И. и др. *Электролитическое осаждение железа.* Кишинев: Штиинца, 1990.
10. Сидельникова С.П. Электроосаждение сплава железо-марганец из кремнефтористого электролита. *Электронная обработка материалов.* 1999, (3), 10–16.
11. Ревенко В.Г., Паршутин В.В., Козлова Т.В. и др. Получение электролитических сплавов железо-медь. *Электронная обработка материалов.* 1992, (4), 18–22.

Поступила 27.06.11

Summary

It is shown that the use of electrolyte composition developed in this work allows to reduce almost twice the carbon content in the surface layer of steel 45, and introduction of additional operation after electrolytic heating – the oxidation in aqueous solution of caustic soda of concentration 50–100 g/l – to reduce corrosion rate almost by a factor of two. It is also established that processing in another electrolyte formulated in the course of research leads to the reduction of corrosion rate of electrolytic iron coverings by more than 2 times.
