

ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

Электролитические железные покрытия при довольно высоких механических характеристиках не обладают достаточной коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах [1]. Одним из способов повышения последней является легирование электролитического железа медью путем совместного осаждения железа и меди на металлическую основу [2]. Известно, что введение меди в состав сплавов железа повышает их коррозионную стойкость в условиях сельской, промышленной, морской атмосферы [3 – 5]. Значительный эффект достигается уже при введении в сталь 0,1% Cu. Это объясняется образованием на корродирующей поверхности плотного защитного слоя, формирующегося на сталях при воздействии атмосферы и в образовании которого медь играет важную роль [4]. В частности, медь положительно влияет на пассивацию железа и увеличивает стойкость воздушно-пассивной пленки против атмосферной коррозии.

Однако значительное различие между стандартными потенциалами меди и железа (0,76 В) [6] затрудняет процесс электролитического легирования. Поэтому лишь в немногих работах подтверждается возможность осаждения бинарных сплавов железо-медь при электролизе растворов простых солей железа и меди [7, 8]. Например, использованы электролиты с молярным соотношением компонентов [Cu]:[Fe] – 0,1:0,1; 0,19:0,01; 0,18:0,02; 0,17:0,03; 0,16:0,05; 0,12:0,08; 0,12:0,06; 0,08:0,12; 0,06:0,14. Плотность катодного тока при этом варьировали от 5,0 до 20,0 А/дм², электролиз проводили в течение 5 мин при температуре 20⁰С. В электролите, содержащем 0,1 М FeSO₄ и 0,1 М CuSO₄, у осадков, полученных при $i_k = 0,5 - 1,0$ и 1,5 А/дм², были свойства, идентичные металлической меди. Начиная от $i_k = 2$ А/дм² были получены глубоко-черные губчатые осадки. Осажденные покрытия имели неудовлетворительную адгезию к основе и невысокую микротвердость, что делает невозможным их практическое использование.

Мелкодисперсные порошкообразные электролитические сплавы железо-медь могут быть получены при электроосаждении из растворов простых солей в случае введения в состав электролитов поверхностно-активных веществ (ПАВ) [9, 10], например раствора олеиновой кислоты в толуоле. Адсорбируясь на катоде в виде сплошной пленки или на отдельных участках его поверхности, ПАВ сдвигают потенциал меди в отрицательную сторону, что делает возможным совместное осаждение меди и железа. Однако этот метод также не позволяет получить железо-медные покрытия с достаточно высокими физико-механическими свойствами.

Кроме легирования, физико-механические и коррозионные свойства электролитических осадков железа можно повышать и их азотированием в электролитной плазме, что широко используется для ряда углеродистых сталей [11, 12].

Настоящая работа посвящена поиску способа осаждения из высокопроизводительных электролитов, содержащих хлориды осаждаемых металлов, на среднеуглеродистую сталь электролитических железо-медных покрытий с хорошими физическими свойствами и коррозионной стойкостью, а также улучшение этих свойств покрытий обработкой при электролитном нагреве.

Методика

Осаждение вели из хлоридного электролита железнения, содержащего хлорид железа (II) и соляную кислоту, в который добавляли хлорид меди (II). Концентрацию CuCl₂ варьировали в пределах 0,05 – 1,0 г/л. Граничные пределы концентрации были определены физико-химическими свойствами электролитических покрытий железо-медь и стабильностью электролита. Состав электролита, г/л: FeCl₂·4H₂O – 400,0; CuCl₂ – 0,05 – 1,0. Анодом служили пластины из малоуглеродистой стали.

Электролит готовили следующим образом. В подкисленной воде растворяли $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Полученный раствор фильтровали и доводили до требуемого объема. Очистку электролита от Fe^{3+} проводили кипячением раствора со стружкой из армко-железа и последующим электролизом при $\text{pH } 0,6 - 0,8$, $i_k = 20 \text{ А/дм}^2$ и температуре 60°C . Качественный контроль содержания Fe^{3+} осуществляли с помощью 10% раствора KCNS , а количественный – методом объемного титрования 0,05 Н раствором аскорбиновой кислоты. pH регулировали, добавляя соляную кислоту. Затем вводили рассчитанное количество CuCl_2 и раствор перемешивали.

Стальные цилиндрические образцы имели диаметр 7 – 8 мм при высоте 10 мм, а плоские – размеры $10 \times 10 \times 3$ мм.

Для получения покрытий с высокой адгезией к основе образцы после зачистки, обезжиривания натронной известью и промывки водой подвергали анодной обработке в электролите железнения при $i_a = 50 - 60 \text{ А/дм}^2$ и температуре 60°C в течение 1 мин с последующей промывкой в горячей воде при температуре 60°C .

Для проведения сравнительных коррозионных и электрохимических исследований подготовлены образцы из углеродистой стали без химико-термической обработки и электролитического покрытия, образцы с железными покрытиями, содержащими медь и без нее, после химико-термической обработки и без нее.

Химический анализ электролитов и покрытий (последние растворяли в разбавленной HCl) на содержание меди проводили методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на ААС–1. Определяли содержание меди в поверхностном слое покрытий на рентгенофлуоресцентном анализаторе VRA-30 и «Стереоскане–150», рентгенодифракционный анализ железо-медных покрытий проводили на дифрактометре HZG-4B в CoK_α -излучении. Изменение текстуры поверхности покрытия оценивалось по текстурному коэффициенту $\text{TC}(hkl)$ [13, 14]. По интегральным полуширинам B , аналитически выделенных $\text{K}_{\alpha 1}$ отражений (110) и (220), при аппроксимации экспериментального профиля линий функцией Гаусса определены физические уширения β соответствующих $\Theta/2\Theta$ -кривых. По полученным значениям β в соответствии с [15] определялись размеры зерен и неоднородная микродеформация решетки ϵ .

Химико-термическую обработку железненных и образцов без покрытия осуществляли при анодном процессе в растворе, содержащем 10% NH_4Cl и 5% NH_4OH при температуре 750°C в течение 5 мин с последующим охлаждением в электролите [11, 12]. Температура объема электролита 30°C .

Электрохимическое поведение образцов оценивали по потенциодинамическим кривым (4 мВ/с), снятым на потенциостате П-5827 в растворах 20% H_2SO_4 , 0,05 М Na_2SO_4 и 5% NaCl . Потенциалы даны по отношению к н.в.э.

Коррозионное поведение образцов изучали методом их полного погружения в 0,1 н раствор Na_2SO_4 при продолжительности испытаний 120 ч и промежуточном съеме образцов через 8, 24 и 48 часов. Коррозионную стойкость образцов с покрытиями и без них определяли с помощью экспресс-способов, разработанных в лаборатории [16–18].

Микротвердость покрытий измеряли на ПМТ-3 при нагрузке 20 и 50 гс. Для испытаний на адгезию использовали метод сетки царапин по ГОСТ 16875-71.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На анодных потенциодинамических кривых (4 мВ/с), снятых в 20% H_2SO_4 (рис.1, кривые 3 и 4) на образцах стали 45 как с железными покрытиями, так и без них, наблюдается область активного растворения и пассивации. Область активного растворения в обоих случаях имеет раздвоенный максимум тока, что, по-видимому, связано с наличием локальных разрушений поверхностного слоя. Меньшая плотность тока растворения покрытия по сравнению с основой, вероятно, связана с его большей однородностью и меньшей шероховатостью ($R_a = 1,8$ мкм вместо 2,5 [19]). Разное падение тока в области 0,6 – 0,7 В обусловлено оксидной пассивацией.

Поляризационные кривые стальных и железненных образцов в растворе NaCl (рис. 1, кривые 1 и 2) близки по характеру, но вторая смещена в направлении более положительных потенциалов и меньших токов активного растворения. В растворе Na_2SO_4 (рис. 2) этот эффект усиливается: ток активного растворения железненных электродов снижается на 1,5 – 2 порядка: только по достижении $\varphi \geq 0,8$ В токи растворения тех и других образцов выравниваются. Именно в этом растворе железнение сильнее всего влияет и на потенциал коррозии, который во времени (рис. 3) сдвигается в положительном направлении на 0,20 – 0,32 В. В более агрессивных растворах NaCl и H_2SO_4 различия в значениях потенциала коррозии покрытия и основы меньше.

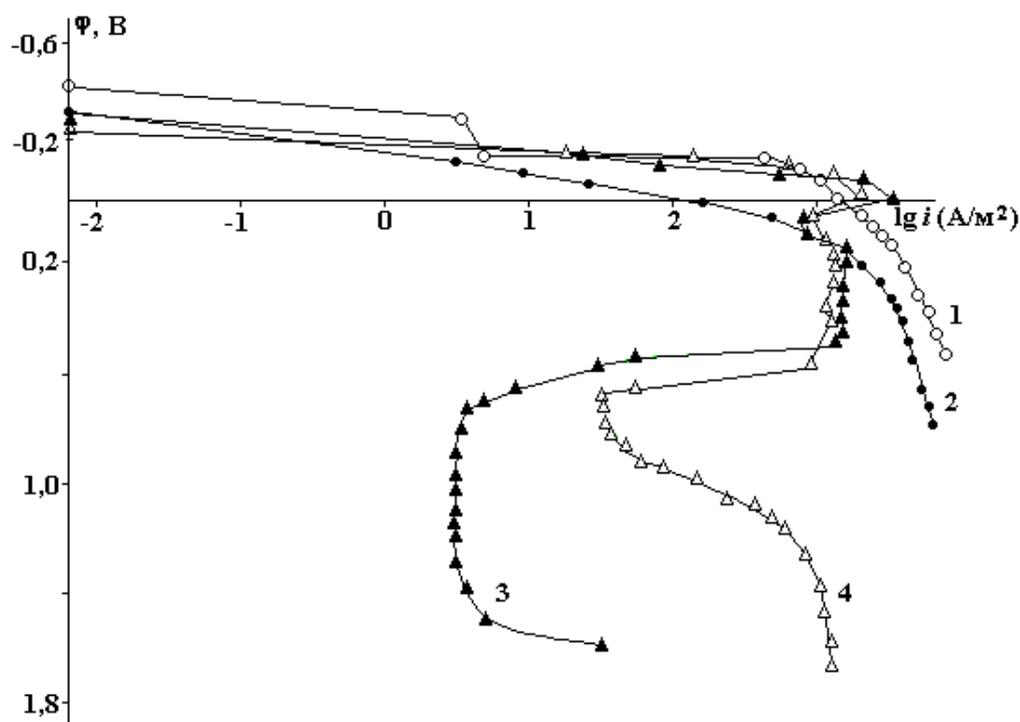


Рис.1. Поляризационные кривые (4 мВ/с) стали 45 без покрытия (1, 3) и с железными покрытиями (2, 4) в растворах: 5% NaCl (1, 2) и 20% H_2SO_4 (3, 4)

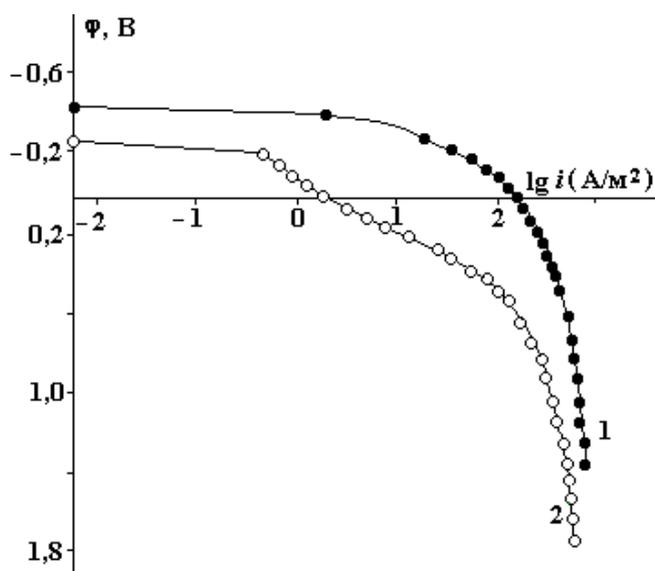


Рис.2. Поляризационные кривые (4 мВ/с) стали 45 без покрытия (1) и с покрытием (2) в растворе 0,05 М Na_2SO_4

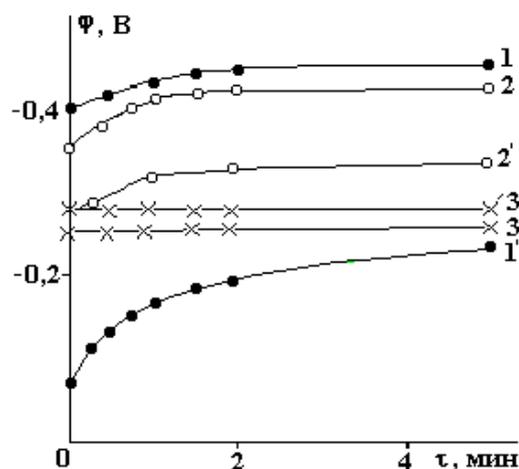


Рис.3. Зависимость потенциала коррозии от продолжительности испытаний для стали 45 (1 – 3) и стали 45 с гальваническим железным покрытием (1' – 3') в растворах 0,05 М Na_2SO_4 (1, 1'), 5% NaCl (2, 2') и 20% H_2SO_4 (3, 3')

Снижение $\Phi_{кор}$ во времени в растворах H_2SO_4 и NaCl свидетельствует о некоторой активации: в H_2SO_4 $\Phi_{кор}$ практически постоянен, что свидетельствует о высокой активности электродов с самого начала. При одинаковом постоянном потенциале 0,1 В железнение снижает начальный ток анодного растворения в растворе Na_2SO_4 , что видно из данных табл. 1.

При свободной коррозии потери железных образцов ($г/м^2$) меньше, чем в растворе NaCl в $\sim 1,5$ раза (за 24 часа), а в растворе Na_2SO_4 примерно вдвое (табл. 2).

Таблица 1. Влияние длительности экспонирования образцов на начальный ток анодного растворения в растворе Na_2SO_4

Длительность, мин	Ток образцов, A/m^2	
	без покрытия	с покрытием
0	12,2	1,6
0,25	30,0	16,0
0,5	31,5	18,5
1	31,5	23,0
1,5	31,0	21,0
2	26,0	18,5
3	21,0	17,5
4	17,5	16,0

Таблица 2. Влияние длительности экспонирования образцов на потери от коррозии образцов в различных растворах

Потери образцов, $\text{г}/\text{м}^2$	Раствор	Длительность, ч				
		8	24	48	96	120
Без покрытия	NaCl	5,0	9,0	11,0	13,8	–
	Na_2SO_4	4,4	8,0	11,0	16,2	–
	H_2SO_4	0,5	1,4	2,45	5,55	7,0
С покрытием	NaCl	2,0	6,0	9,2	13,0	–
	Na_2SO_4	1,1	3,0	6,0	12,0	15,7
	H_2SO_4	0,75	1,25	3,1	3,3	3,7

В растворах H_2SO_4 коррозионные потери железных образцов практически пропорциональны времени выдержки, а коррозия стали 45 во времени ускоряется, вероятно, вследствие накопления на поверхности карбидов железа с образованием микропар.

На практике размеры восстановленных деталей после нанесения покрытия подвергаются механической обработке. Поэтому сравнивались кривые ток–время при постоянном $\varphi = 0,1$ В в растворе Na_2SO_4 железных образцов без механической обработки, с зачисткой поверхности наждачной бумагой БЗ-5П и с последующей доводкой с помощью отмученного оксида хрома на мокром сукне, что следует из данных табл. 3.

Таблица 3. Влияние длительности экспонирования образцов на начальный ток анодного растворения в растворе Na_2SO_4

Длительность, ч	Ток, A/m^2		
	до механической обработки	после зачистки наждачной бумагой	после доводки оксидом Cr
0	1,8	0,23	0,18
0,25	26,0	9,6	5,5
0,5	27,5	16,5	12,0
1	35,0	23,0	12,5
1,5	30,0	23,0	13,3
2	28,0	22,0	12,5
3	30,0	16,0	10,5
4	30,0	13,7	10,5
5	26,0	–	13,7

Высота микронеровностей (R_a) поверхности образцов после механической обработки составляла соответственно 1,43 (после обработки наждачной бумагой) и 0,89 мкм (после доводки). Шлифовка, уменьшая шероховатость, снизила ток анодного растворения. Дальнейшему его снижению способствовала доводка оксидом хрома.

Влияние параметров железнения (i_k , температура и рН электролита) на защитные свойства покрытия также изучали путем измерения $\varphi_{\text{кор}}$ и снятия анодных потенциодинамических поляризации.

онных кривых в 0,05 М Na₂SO₄ при 20⁰С, определяя плотность тока при φ = 0,1 и 0,3 В [16–18]. Исследованию подвергали образцы из стали 45 с железными покрытиями, нанесенными из хлоридного электролита железнения при $i_k = 5, 10, 20, 30, 40, 50$ А/дм².

Как видно из табл. 4, при температуре 60⁰С и рН 0,6 – 0,8 наиболее коррозионно-устойчивые покрытия осаждаются при плотности тока 5 – 10 А/дм².

Таблица 4. Влияние катодной плотности тока на φ_{кор} и ток анодного растворения железных образцов в растворе Na₂SO₄

$i_k, \text{ А/дм}^2$	φ _{кор} , В	$i_a, \text{ А/м}^2$ при 0,1 В	$i_a, \text{ А/м}^2$ при 0,3 В
5	-0,27	0,73	4,10
10	-0,25	4,90	38,90
20	-0,28	5,90	70,80
30	-0,30	9,80	92,60
50	-0,34	4,50	154,80

Покрyтия, нанесенные при такой плотности тока, имеют гладкую бархатистую поверхность. При повышении i_k бархатистость исчезает, появляется металлический блеск, образуются дендриты и наросты, соответственно φ_{кор} сдвигается в отрицательном направлении и возрастает ток анодного растворения покрытий.

При постоянной плотности тока 10 А/дм² и рН 0,6 – 0,8 температура осаждения мало влияет на коррозионно-химическое поведение покрытий, за исключением 80⁰С (табл. 5). Токи для этого покрытия выше (~ в 3 раза) и φ_{кор} сдвинуты в отрицательную сторону (на 0,1 В), что объясняется ухудшением качества поверхности.

Наконец, рН электролита железнения при $i_k = 10$ А/дм² и температуре 60⁰С оказывает влияние на свойства осаждаемого покрытия. Видно, что защитные свойства железных покрытий максимальны, когда в ванне железнения поддерживают рН 1,2 – 1,5 (табл. 6).

Легирование железных покрытий медью приводит к изменению как морфологии поверхности (табл. 7), так и ее физико-механических (табл. 8, 9), электрохимических и коррозионных свойств (рис. 4 – 6).

Испытания образцов на адгезию показали, что при введении в электролит уже 0,24 г/л Cu²⁺ адгезия покрытия ухудшается, что, по-видимому, связано с изменением химического состава железо-медных сплавов. Медь в составе железного покрытия уменьшает его микротвердость (табл. 8).

Как следует из табл. 7 и 8, введение в электролит от 0,024 до 0,142 г/л Cu²⁺ при сохранении остальных условий электролиза (рН, концентрация FeCl₂, катодная и анодная плотность тока) сравнительно мало влияет на морфологию и физико-механические свойства покрытий (адгезия, пористость, микротвердость). При дальнейшем увеличении содержания Cu²⁺ в электролите адгезия покрытия значительно ухудшается и оно приобретает характер осыпающегося осадка.

Исследование влияния i_k на выход по току при электроосаждении железных покрытий и электрохимических сплавов железо-медь показало, что в обоих случаях выход по току возрастает с увеличением i_k до ~ 20 А/дм², превышая 95% при железнении и составляя 85 – 90% при осаждении сплавов. При дальнейшем повышении i_k выход по току остается практически неизменным. При $i_k = 25$ А/дм² образуются дендриты и качество покрытия ухудшается. Оптимальной для осаждения железо-медных покрытий можно считать $i_k = 5 - 10$ А/дм².

В табл. 9 представлены результаты рентгеноспектрального и рентгенодифрактометрического изучения электролитических железных и железо-медных покрытий. В ней отражена зависимость приведенных структурных характеристик покрытий от содержания меди в полученном твердом растворе, от медьсодержащей добавки в электролите. Результаты исследования состава поверхностного слоя железо-медных покрытий показали, что содержание в них меди определяется в основном концентрацией медьсодержащей добавки в электролите железнения. Содержание меди в покрытии возрастает с увеличением концентрации CuCl₂. В изученном интервале концентраций в электролите от 0,05 до 0,30 г/л CuCl₂ содержание меди в покрытии соответственно изменяется от 0,16 до 1,22%. В области концентрации 0,17 г/л CuCl₂ происходит относительно резкий скачок – содержание меди в покрытии возрастает более чем в три раза по сравнению с покрытием, полученным в электролите с 0,10 г/л CuCl₂.

Таблица 5. Влияние температуры электролита железнения на $\varphi_{кор}$ и токи анодного растворения в растворе Na_2SO_4

Температура электролита железнения, $^{\circ}C$	$\varphi_{кор}$, В	i_a , A/m^2 при 0,1 В	i_a , A/m^2 при 0,3 В
20	-0,24	13,10	55,20
30	-0,28	21,90	75,20
40	-0,23	11,40	30,40
50	-0,23	12,00	59,80
60	-0,23	4,90	38,90
80	-0,33	33,40	150,5

Таблица 6. Влияние pH электролита железнения на $\varphi_{кор}$ и токи анодного растворения в растворе Na_2SO_4

PH электролита железнения	$\varphi_{кор}$, В	i_a , A/m^2 при 0,1 В	i_a , A/m^2 при 0,3 В
0,2	-0,32	18	86,50
0,4	-0,36	22,9	101,0
0,6	-0,25	4,9	38,90
0,8	-0,24	10,6	30,80
1,0	-0,25	6,0	18,10
1,5	-0,16	2,2	16,3
2,2	-0,24	6,0	37,3
2,6	-0,30	6,0	43,3
3,0	-0,32	7,8	41,5

Таблица 7. Влияние добавки Cu^{2+} в электролит железнения ($FeCl_2 \cdot 4H_2O - 400$ г/л) на морфологию покрытия ($i_k = 20$ А/дм², pH 0,6 – 0,8)

Номер образца	Концентрация Cu^{2+} , г/л	Толщина покрытия, δ , мкм	Внешний вид покрытия
1	–	131	Ровное, светло-серое, мелкокристаллическое, блестящее
2	0,024	130	Ровное, светло-серое, мелкокристаллическое, матовое
3	0,047	123	То же
4	0,094	126	То же
5	0,142	137	Неровное, темно-серое
6	0,19	126	Шероховатое, с неровностями игольчатой формы, темно-серое
7	0,24	137	Легкоосыпающееся, с наличием кристаллов игольчатой формы, темно-серое

Таблица 8. Влияние содержания меди в покрытии на микротвердость поверхности образцов (нагрузка 20 гс)

Номер образца	Содержание меди, %	H_{μ} , ГПа
Сталь 45	0	2,60
1	0	6,504
(нагрузка 50 гс)		
2	0,16	6,108
3	0,19	5,566
4	0,78	4,832
5	1,26	3,205

Цилиндрические образцы 3 – 6 (табл. 9) отличаются толщиной осажденного покрытия при одной и той же концентрации CuCl_2 . Рентгеноспектральные исследования позволяют сделать вывод о примерно равномерном распределении меди по толщине покрытия. Содержание меди в покрытии образцов 3 – 6 практически неизменно и составляет $\cong 0,70\%$.

Таблица 9. Содержание меди в железо–медных электролитических покрытиях и их структурные характеристики (электролит $400 \text{ г/л Fe Cl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} + X \text{ CuCl}_2$)

Номер образца	Концентрация CuCl_2 в электролите, X, г/л	Содержание меди в покрытии, %	Толщина покрытия, мкм	Параметр кристаллической решетки, а, Å	Текстурный коэффициент, TC (211)	Размеры зерен, L, Å
Плоские образцы						
1	0,05	0,16	131	2,8600(8)	2,15	361
2	0,10	0,19	123	2,8613(6)	1,78	2722
3	0,20	0,78	126	2,8624(7)	1,04	340
4	0,30	1,22	137	2,8646(6)	1,16	361
Цилиндрические образцы						
1 исх.	–	–	–	2,8682	1,27	721
2 исх. + анодн.обр.	–	–	–	2,8683	1,43	
3	0,17	0,70	10	2,866	1,41	332
4	0,17	0,70	28	2,864	1,49	353
5	0,17	0,70	53	2,863	1,40	447
6	0,17	0,70	85	2,865	1,37	238
7 железн.	–	–	130	2,863	1,49	328
8 железн.	–	–	132	2,861	1,48	356

Рентгенофазовый анализ показал, что железо–медные электролитические покрытия представляют собой однородные твердые растворы меди в α -железе. Параметр кристаллической решетки железо–медного покрытия увеличивается от 2,8600(8) до 2,8646(6) Å при изменении концентрации меди от 0,16 до 1,22% соответственно. Зависимость параметра кристаллической решетки электролитического железо–медного покрытия от концентрации меди в нем носит нелинейный характер.

Носителем наиболее выраженных и типичных изменений текстурного коэффициента для всех образцов является TC(211) (табл. 9). В плоских образцах 1 – 4 с толщиной покрытия 123 – 137 мкм при повышении содержания меди от 0,16 до 1,22% текстурный коэффициент уменьшается примерно в два раза и становится близким к величине, характерной для нетекстурированного состояния. В цилиндрических образцах при изменении толщины покрытия (3 – 8) и постоянном его составе (3 – 6) TC(211) остается практически неизменным и близким к его значению для исходного образца после анодной обработки. Анодная обработка образца несколько повышает текстурный коэффициент TC(211).

У большинства образцов дисперсность покрытий характеризуется близкими значениями ($328 \text{ Å} \leq L \leq 361 \text{ Å}$), за исключением покрытия на плоском образце 2, содержащем 0,19% меди. Статистических результатов по такому составу покрытия и условиям его осаждения не набиралось. В этом покрытии с наиболее выраженной блочностью ($L = 2722 \text{ Å}$) доминирующий вклад в уширение дифракционных линий вносят дефекты упаковки. Благодаря им в покрытии поддерживаются относительно более высокие микродеформации ($\epsilon = 4,55 \cdot 10^{-3}$) по сравнению с этой характеристикой для остальных покрытий ($1,33 \cdot 10^{-3} \leq \epsilon \leq 4,19 \cdot 10^{-3}$).

Параметры TC(hkl) и L не коррелируют между собой.

На анодных потенциодинамических кривых в 20% H_2SO_4 (рис. 4) области активного растворения железа и сплавов железо–медь близки друг к другу. На сплавах наблюдаются характерные для железа изменения в ходе кривых. Следует отметить, что введение меди в покрытие повышает потенциал коррозии образца ϕ_k (до $-0,050 \text{ В}$) и незначительно уменьшает ток анодного растворения в активной области. В области пассивности железа, где скорость растворения меди имеет порядок 10 А/дм^2 [20], поведение покрытия определяется поведением как железа, так и меди (рис. 5,а, кривые 2, 3).

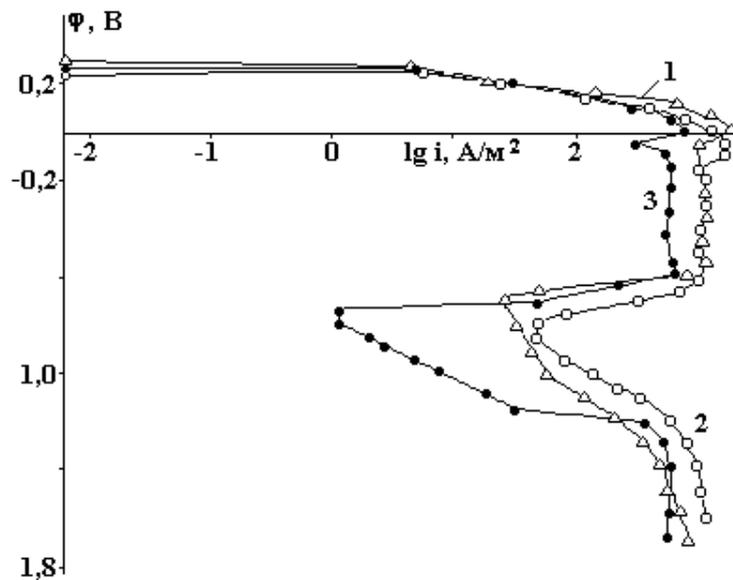


Рис.4. Поляризационные кривые (4 мВ/с) в 20% H_2SO_4 (цифры на кривых – соответствует номерам образцов табл.1)

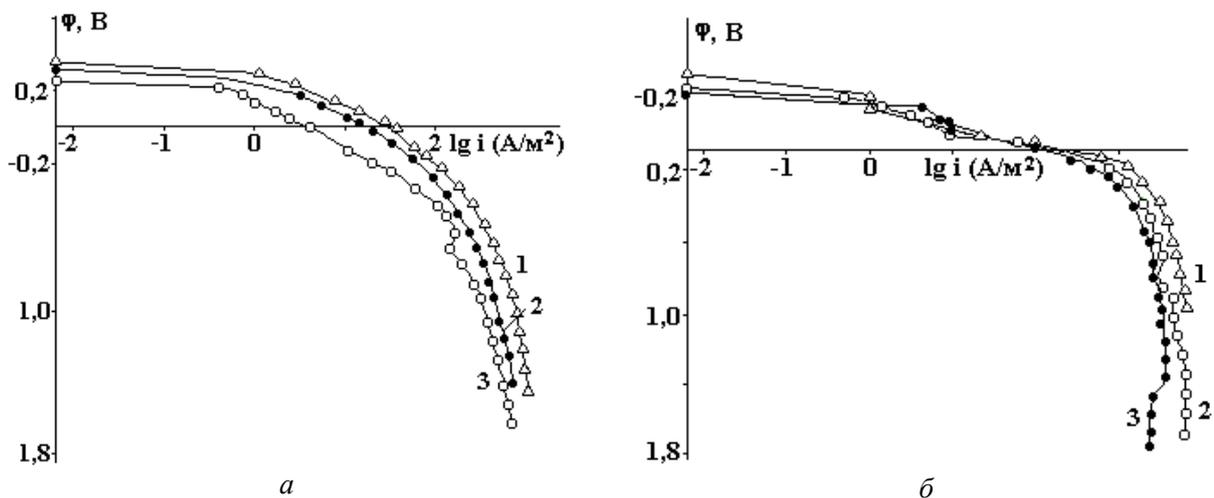


Рис.5. Поляризационные кривые (4 мВ/с) в 0,05 М Na_2SO_4 (а) и 5% $NaCl$ (б).
Номера кривых см. на рис. 4

В 0,05 М растворе Na_2SO_4 (рис. 5, а) анодные поляризационные кривые сплавов железо-медь идентичны кривой железного покрытия. С увеличением содержания меди в сплаве ток анодного растворения почти на всем протяжении кривой уменьшается, и $\varphi_{кор}$ повышается на 0,050 – 0,110 В в зависимости от содержания меди (рис. 5, а, кривые 2, 3).

В 5% растворе $NaCl$ (рис.5, б) анодные кривые сплавов железного покрытия и скорости их растворения различаются незначительно и определяются железной составляющей. Потенциал коррозии железо-медных покрытий выше, чем у железа на ~ 0,080 – 0,120 В. Таким образом, анодное растворение изучаемых сплавов в 5% $NaCl$ в интервале потенциалов от $-0,200$ до $+0,050$ В протекает с незначительной поляризацией; ни железо, ни сплавы не пассивируются. В указанном интервале потенциалов, по-видимому, образуются смеси гидроксидов железа и меди.

Характер изменения во времени $\varphi_{кор}$ образцов 1 и 3 (табл.7) примерно одинаков, что видно из данных табл. 10.

В 0,05 М растворе Na_2SO_4 и 5% $NaCl$ некоторая активация во времени связана, по-видимому, с разрушением оксидной пленки на поверхности электрода. В H_2SO_4 $\varphi_{кор}$ стабилен во времени, что свидетельствует о неизменной активности поверхности. Во всех случаях с введением меди в состав покрытия его $\varphi_{кор}$ немного повышается. Поскольку структура сплавов в основном однородна, это повышение, очевидно, обусловлено изменением состава поверхности.

Таблица 10. Влияние времени экспонирования образцов на $\varphi_{кор}$ различных растворах

Время от погружения в электролит, мин	0,25	1,00	1,50	2,00
0,05 М Na ₂ SO ₄ образец 1	-0,25	-0,32	-0,35	-0,37
образец 3	-0,06	-0,14	-0,19	-0,26
5% NaCl образец 1	-0,30	-0,32	-0,33	-0,34
образец 3	-0,09	-0,13	-0,18	-0,22
20% H ₂ SO ₄ образец 1	-0,28	-0,28	-0,28	-0,28
образец 3	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25

Потенциостатическое (при 0,3 В) изменение во времени токов анодного растворения (А/дм²) образцов с железным (1) и железо-медным (3) покрытиями в 0,05 М растворе Na₂SO₄ приведено в табл. 11.

Таблица 11. Влияние времени экспонирования образцов на токи анодного растворения при $\varphi = 0,3$ В

Длительность, ч	Образец 1	Образец 3
0	0,14	0,11
0,5	4,33	2,33
1,0	4,56	3,25
2,0	2,72	3,18
4,0	2,60	2,11

Медь в составе железного покрытия и здесь несколько снижает ток его анодного растворения. При увеличении ее содержания в сплаве с 0,19 до 1,26% скорость растворения снижается на ~ 20% (с 274,5 до 221,5 г/(м²ч)). Возможно, что такое поведение покрытия объясняется и тем, что по мере растворения сплава его поверхность обогащается медью.

Коррозионные испытания при 120-часовом погружении образцов в растворы (рис. 6) показывают, что образцы, покрытые сплавом железо-медь, корродируют в 5% NaCl в ~ 1,4, а в 0,05 М растворе Na₂SO₄ – в ~ 2 раза медленнее, чем с железным покрытием. Судя по кинетическому сходству процесса, в обоих растворах замедление может быть следствием обогащения поверхностного слоя медью. Медь же, как известно, положительно влияет на пассивацию стали и увеличивает защитное действие поверхностного слоя продуктов коррозии [21], способствуя его уплотнению.

Повысить коррозионную стойкость металлов и покрытий можно и химико-термической обработкой. Из данных рис. 7 и 8, табл. 12, следует, что увеличение защитных свойств азотированной поверхности благодаря образованию защитного конверсионного покрытия, содержащего оксиды и нитриды железа [12].

Таблица 12. Значение потенциалов коррозии и плотность тока анодного растворения в 0,05 М растворе Na₂SO₄ для стали 45 с различной обработкой

Образец	$\varphi_{кор}$, В	i_a , мА/см ² при $\varphi = +0,30$ В
Сталь 45 без покрытий и термообработки	-0,440	34,070
Сталь 45 без покрытий, азотированная	-0,073	0,017
Сталь 45, железненная в отсутствие CuCl ₂ и азотированная	+0,255	0,010

При азотировании железного покрытия, вследствие большей однородности электролитического железа, полученный конверсионный слой менее пористый и, следовательно, обеспечивает бо-

лее высокую коррозионную стойкость (рис. 7 и 8, кривые 3 и 4). Это подтверждается тем, что потенциал коррозии сдвигается в положительную сторону на 0,815 В по сравнению со сталью 45, не прошедшей термообработку, и на 0,448 В по сравнению со сталью 45, азотированной в тех же условиях, что электролитическое покрытие.

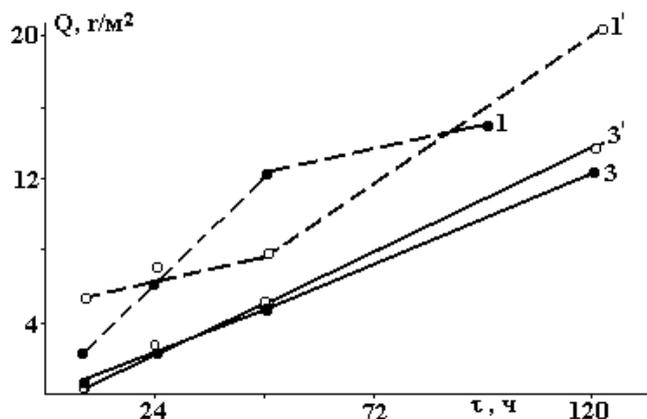


Рис.6. Потери массы образцов 1 и 3 в растворах Na_2SO_4 (1 и 3) и $NaCl$ (1' и 3')

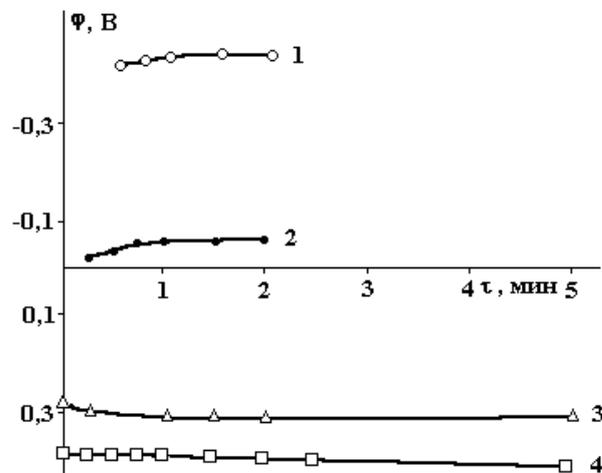


Рис.7. Зависимость $\phi_{кор}$ от времени выдержки в растворе 0,05 М Na_2SO_4 для стали 45 без термообработки и металлопокрытий (1), азотированной (2), с покрытием, нанесенным в электролите железнения без меди, и последующим азотированием (3); стали 40Х с покрытием, нанесенным в электролите железнения без меди и последующим азотированием

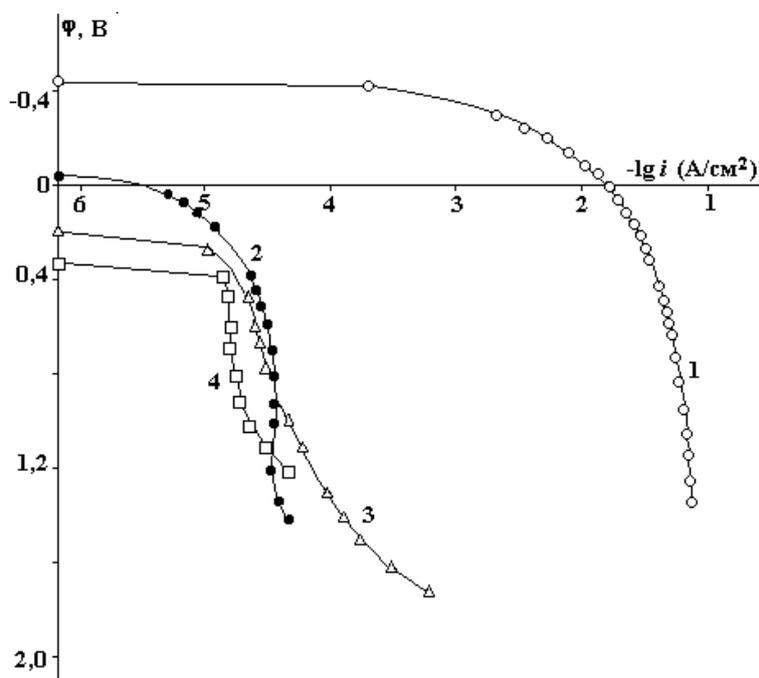


Рис.8. Поляризационные кривые (4 мВ/с) в 0,05 М растворе Na_2SO_4 (обозначения те же, что на рис. 7)

Соответственно токи анодного растворения этих же образцов, наблюдаемые в 0,05 М растворе Na_2SO_4 , уменьшаются при переходе от стали 45 без химико-термической обработки к азотированной стали на три порядка, а стали 45 и 40Х, азотированные по нанесенному железному покрытию, на 4 – 5 порядков. Данные свидетельствуют как о большей пассивируемости соответствующих покрытий в нейтральных средах, так и о повышении их коррозионной стойкости в атмосферных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ревенко В.Г., Козлова Т.В., Чернова Г.П., Богдашкина Н.Л. Коррозионное поведение электролитических железных покрытий // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 5. С. 778 – 782.
2. Ревенко В.Г., Паршутин В.В., Козлова Т.В., Шкурпело А.И. Поведение электролитических сплавов железо–медь // Электронная обработка материалов. 1992. № 4. С. 18 – 22.
3. Медь в черных металлах. М., 1988.
4. Томашов Н.Д., Локатилов А.А. Коррозия и защита сталей. М., 1959.
5. Скорчеллетти В.В., Тукачевский С.Е. К вопросу коррозии металлов в атмосфере при относительной влажности ниже 100% // Журнал прикладной химии. 1953. Т.26. № 1. С. 30 – 40.
6. Серпученко Е.А., Амеличкина Т.Н. Кинетика электроосаждения высокодисперсного сплава железо–медь // Украинский химический журнал. 1974. Т. 40. № 11. С. 1280 – 1282.
7. Creutzfeldt W.H. Uber die Kathodischen Niederschage aus den gemischten Losungenzweier, einfacher Metalgalze // Z. anorg. Chem. 1922. Bd.121. P. 25.
8. Stout L.E. Electrodeposition of aleeoys the copper-iron system // Wash. Univ. Studies. Sci. and Technol. (N.S.). 1932. № 6. P. 23 – 32 .
9. Серпученко Е.А., Амеличкина Т.Н. Влияние некоторых электрохимических параметров на получение высокодисперсного сплава железо-медь // Украинский химический журнал. 1974. Т. 40. № 11. С. 1137 – 1140.
10. Федотьев П.П. Электролиз в металлургии. Л., 1935.
11. Чернова Г.П., Богдашкина Н.Л., Паршутин В.В. и др. Электрохимическое и коррозионное поведение стали 40X, азотированной в электролитной плазме // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 3. С. 408 – 411.
12. Ревенко В.Г., Паршутин В.В., Чернова Г.П. и др. Влияние азотирования при электролитном нагреве на электрохимическое и коррозионное поведение стали 45 // Электронная обработка материалов. 1985. № 5. С. 56 – 59.
13. Barret C., Massalski T.B. Structure of Metals (Oxford: Pergamon), 1980, P. 204.
14. Benny Joseph, Gopchandran K.G., Manoj P.K. et al. Optical and structural characterization of ZnO films prepared by the oxidation of Zn films // Indian J. Phis. 1998. 72A. № 2. P. 99 – 105.
15. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Алавердова О.Г., Шпаковская Л.П. Рентгеновское исследование структурного совершенства эпитаксиальных пленок PbS методом двухкристального спектрометра // Кристаллография. 1977. Т. 22. № 3. С. 608 – 614.
16. Ревенко В.Г., Паршутин В.В., Береза В.В. и др. Влияние азотирования на электрохимическое и коррозионное поведение сплавов // Коррозия и защита металлов. Кишинев, 1992, С. 5 – 31.
17. Ревенко В.Г., Паршутин В.В., Береза В.В. и др. А.с. 1185188 СССР // Б.И. 1985. № 38. С. 157.
18. Чернова Г.П., Богдашкина Н.Л., Томашов Н.Д. и др. А.с. 1241107 СССР // Б.И. 1986. № 24. С. 143.
19. Пласкеев А.В., Каспарова О.В., Колотыркин Я.М. Роль активных центров поверхности в процессе растворения железа и его сплавов в серной кислоте // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 1. С. 62.
20. Тимошенко А.В., Опара Б.К., Шмалько И.Я. Электрохимические характеристики и коррозионные свойства железо–медных сплавов. Рукопись депонирована в отделении НИИТЭХИМ 930 XII-85. Деп. 29.07.85. 257000. Черкассы, Шевченко, 205.
21. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М., 1960.

Поступила 21.04.03

Summary

It was established technological parameters (i_k , the temperature and pH of electrolyte for ferrous galvanic coating), when come out most corrosion stability of ferrous coating. It was show, that leading with smoll quantity of copper in the composition of electrolytic ferrous coating or it termo-chemical processing not make worse physical and mechanical properties of the coatings but increase their corrosion stability in atmospheric conditions and in neutral mediums.