

УДК 621.357.7

А. В. Тележкина\*, В. В. Кузнецов

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

125047, Миусская пл., 9; Москва, Россия

\*[Cianic-acid@yandex.ru](mailto:Cianic-acid@yandex.ru)

## КОРРОЗИОННОСТОЙКОЕ ПОКРЫТИЕ СПЛАВОМ Co–Cr–W, ПОЛУЧЕННОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ ИЗ ВОДНООРГАНИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

В проделанной работе разработан состав электролита для нанесения коррозионностойкого покрытия сплавом Co–Cr–W электрохимическим способом, оптимизированы условия процесса электроосаждения исследуемого покрытия, определен элементный состав сплава, изучены коррозионные характеристики нанесенного покрытия.

**Ключевые слова:** коррозионностойкие сплавы, электроосаждения, хром, вольфрам, коррозионная стойкость, электролиты содержащие трехвалентный хром, водноорганические электролиты, ДМФА.

Электрохимические методы получения коррозионностойких сплавов, содержащих небольшие количества вольфрама и элемент группы железа, такие как Cr–Ni–W, Cr–Co–W, представляют интерес по причине высокой коррозионной стойкости образующихся покрытий. С другой стороны, получение таких материалов неэлектрохимическими методами весьма затруднено, из-за высоких температур плавления вольфрама и хрома (металлургический метод) и высоких затрат на энергию и вред окружающей среде (электролиз расплавов). Электролиты, содержащие соединения Cr(VI), мало подходят для этой цели: ввиду низкой растворимости вольфрамовой кислоты и выпадения ее в осадок в кислой среде, в данном случае включения вольфрама в состав катодных осадков весьма незначительны.

Более перспективными и экологически значительно более приемлемыми являются растворы на основе соединений трехвалентного хрома. Обычно электролиты «трехвалентного» хромирования содержат органические лиганды, такие как формиат или оксалат. Однако попытка применения таких составов на практике для электроосаждения сплавов, содержащих вольфрам, не увенчалась успехом: содержание вольфрама в образующихся осадках было крайне мало и не превышало 0.1 мас.%. По этой причине мы вынуждены были обратиться к водно-диметилформамидным растворам на основе хлорида хрома (III). Такие составы известны достаточно давно, при соблюдении ряда требований из них можно получить даже весьма толстые (до 800 мкм) слои хрома, в которых уверенно фиксировался вольфрам металлическом виде.

Раствор для электроосаждения сплава Co–Cr–W содержал следующие компоненты (моль/л): хлорид хрома(III) – 1.0, вольфрамат натрия – 0.05, хлорид кобальта – 0.01. Указанные соли растворялись в смеси диметилформамид:вода (1:1 по объему). рН растворов поддерживалось равным 1.2–1.6, температура – 45°C. Анодное и катодное пространство не разделены, для равномерного распределения покрытия по

поверхности катода и улучшения первичного распределения тока целесообразно применять защитные экраны из непроводящего материала. Анод – сетка платинированного титана, катоды – медь, низкоуглеродистая сталь, сталь с медным подслоем, платина, стеклоуглерод. При плотностях тока 0.25–0.30 А/см<sup>2</sup> на катоде происходило образования серых равномерных покрытий удовлетворительного качества. По данным рентгеновского микроанализа (при проведении исследований методом сканирующей электронной микроскопии) покрытия содержали (ат.%): Co – 94.5, Cr – 4.5, W – 1.0. Распределение элементов по поверхности электрода было равномерным. Как видно из данных о составе покрытия, кобальт осаждается преимущественно даже при небольших концентрациях его соли в растворе за счет более положительного потенциала. При увеличении содержания хлорида кобальта в растворе, используемом для электроосаждения, количество кобальта в осадках приближалось к 100%, что, как было выяснено в дальнейшем, приводило к существенному снижению их коррозионной стойкости и покрытиям неудовлетворительного качества (трещиноватые и легко отделяемые от основы).

Сравнивая эти результаты с полученными ранее для покрытий Cr–W, осажденных из аналогичных растворов, можно отметить большее количество вольфрама в осадках Co–Cr–W. Возможно, что это происходило благодаря процессу «индуцированного» осаждения вольфрама с металлом группы железа (кобальтом). Известно, что электролитические осадки Co–W, в принципе, могут содержать значительные количества вольфрама. Другим отличием покрытий Co–Cr–W от Cr–W является существенно меньшее количество углерода в них.

Анодное поведение покрытий Co–Cr–W было исследовано на Co–Cr–W/Pt-электродах (покрытие наносилось на поверхность платинового электрода, толщина приблизительно 2 мкм) в растворах хлорида натрия, соляной и серной кислот. Считали, что токи растворения платины пренебрежимо малы в исследованной области потенциалов. Поляризационные измерения были

проведены в потенциодинамическом режиме с малой скоростью развертки потенциала (0.167 мВ/с). Для всех исследованных коррозионных сред наблюдалась протяженная область потенциалов пассивного состояния (даже в средах, содержащих хлориды): растворения покрытия не наблюдалось вплоть до потенциала 1.0 В (с.в.э.). При достижении потенциала 1.2 В, (с.в.э.) наблюдалось растворение покрытия и выделение в коррозионную среду желтых соединений шестивалентного хрома, в данном случае наблюдается процесс избирательной коррозии по хрому. Токи полной пассивации составляли примерно  $10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>.

Для оценки токов коррозии были построены диаграммы Эванса, ток коррозии определялся на основе экстраполяции тафелевских участков катодной и анодной кривых до их пересечения. Токи коррозии в условиях разомкнутой цепи составили  $1.5 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> для всех исследованных коррозионных сред.

Методом сканирующей электронной микроскопии исследовали морфологию покрытия, как видно из данных анализа, представленных на рис. 1 – в покрытии имеются поры, поэтому актуальной является задача нанесения беспористого покрытия.

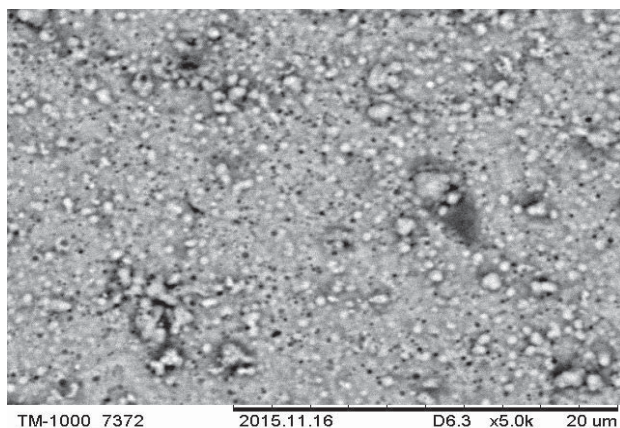


Рис. 1. СЭМ-изображение покрытия сплавом Co-Cr-W

Пористость исследуемого покрытия изучали на медных образцах. Равномерного распределения покрытия по поверхности образца добивались применением защитных экранов, по данным полученным на толщиномере, покрытие было равномерным на всей поверхности образца. Ввиду пористости покрытия целесообразно его нанесение на предварительно сформированный медный подслоя, 5 мкм осаждено из пиррофосфатного электролита меднения и 10 мкм из серноокислого электролита, после было нанесено исследуемое покрытие Co-Cr-W толщиной 5 мкм. Как видно из зависимости бестокового потенциала от толщины покрытия в среде 0,1 М соляной кислоты, представленной на рис. 2, пористость выходит на постоянное

значение при достижении толщины покрытия ~1,5 мкм.

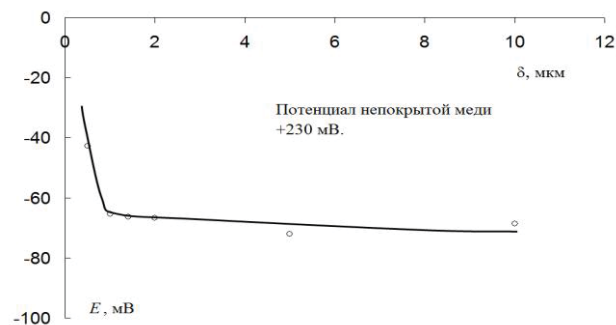


Рис. 2. Зависимость бестокового потенциала исследуемого покрытия от его толщины.

Исследована зависимость контактных токов от толщины покрытия, как видно из рис. 3, контактный ток уменьшается при увеличении толщины покрытия, поскольку перекрывается влияние основы и пористость, как указано выше выходит на постоянное значение.

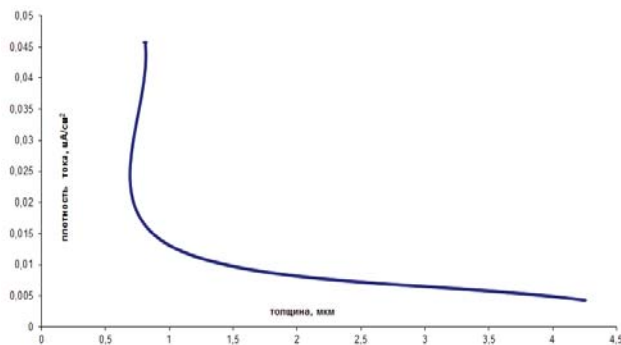


Рис. 3. Зависимость контактных токов от толщины покрытия.

Защитную способность исследуемого покрытия определяли методом ASS, при распылении 50 г/л раствора NaCl + CH<sub>3</sub>COOH, pH=3,1. Появление очагов коррозии наблюдалось на 10 день коррозионных испытаний.

Состояние исследуемого покрытия после выдержки в течении 5 дней в среде 0.5 М серной и 1.0 М соляной кислот исследовали методом РФЭС. РФЭС-спектры поверхностных слоев регистрировались в специальной камере CLAM-100, установленной на Оже-микроскопе HB-100 (Vacuum Generators, Великобритания).

Для исследования количественного и качественного состава плёнок, формирующихся на поверхности металлических образцов, были проанализированы спектры C1s, O1s, N1s, Co2p, Cr2p, W4f электронов. Для разложения спектров на компоненты использовали программу UNIFIT9. Для РФЭС исследований использовали образцы прямоугольной формы размером 10x10мм<sup>2</sup>.

Из данных анализа РФЭС можно сделать следующие выводы - в поверхностных слоях,

после выдержки в кислой среде не было обнаружено Co. Cr находится в виде оксидов и гидроксида, что подтверждается большим количеством оксидного и гидрооксидного

кислорода. W присутствует в виде  $WO_3$ . Этими данными подтверждается коррозионная стойкость покрытия в агрессивных средах.

*Тележкина Алина Валерьевна, аспирант кафедры ТНВиЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Кузнецов Виталий Владимирович, профессор кафедры ОНХ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Telezhkina Alina Valerievna\*, Kuznetsov Vitaliy Vladimirovich*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

\* e-mail: Cianic-acid@yandex.ru

## **CORROSION RESISTANT COATING OF Co–Cr–W OBTAINED BY ELECTRODEPOSITION FROM AQUEOUS-ORGANIC BATH.**

### **Abstract**

In the work done the composition of the electrolyte for coating alloy Co–Cr–W by electrochemical method, the optimized conditions of the electrodeposition process of the studied coatings, determined the elemental composition of the alloy studied the corrosion characteristics of coatings.

**Key words:** corrosion resistant alloy, electrodeposition, chromium, tungsten, corrosion resistance, trivalent chromium baths, organo-aqueous bath, DMF.