

27. Добренков Н. Г. Диссертация. Казань: КХТИ, 1983.  
 28. Жуков Б. Д. и др. Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук, 1973, вып. 4, № 9, с. 57—59.  
 29. Бек Р. Ю., Жуков Б. Ю. Там же, 1974, вып. 6. № 14, с. 40—43.  
 30. Бек Р. Ю. и др. Там же, 1972, вып. 4, № 9 (204), с. 33—37.  
 31. Бек Р. Ю. Диссертация. М.: МХТИ, 1978.  
 32. Березина С. И., Березин Н. Б., Гудин Н. В. Защита металлов, 1985, т. 21, № 4, с. 572—576.  
 33. Орехова В. В., Андриященко Ф. К. Электрохимия, 1978, т. 14, № 2, с. 240—245.  
 34. Березина С. И. и др. Защита металлов, 1987, т. 23, № 4, с. 436.

УДК 620.193.4.61.1[669.357.7.035.4]

## Механизмы наводороживания стали при электроосаждении кадмиевых и цинковых покрытий

Профессор В. Н. КУДРЯВЦЕВ



*В. Н. КУДРЯВЦЕВ — доктор химических наук, заведующий кафедрой технологии электрохимических производств МХТИ им. Д. И. Менделеева. Область научных интересов: электроосаждение металлов, наводороживание сталей при нанесении на них гальванических покрытий.*

В течение последних двух — трех десятилетий внимание многих ученых и производственников в передовых (в промышленном отношении) странах мира привлекает проблема наводороживания металлов и сплавов. Большой интерес к этой проблеме вызван тем, что в результате наводороживания происходит изменение механических, физических и химических свойств металлов. Особенно сильно влияет водород на механические свойства сталей, вызывая уменьшение длительной прочности, пластичности, ударной вязкости, выносливости стали в различных средах и т. п. Обычно многочисленные явления, связанные с ухудшением тех или иных механических свойств и вызванные проникновением в сталь водорода, т. е. наводороживанием, объединяют под общим понятием — «водородная хрупкость».

Все это приводит к снижению надежности в эксплуатации и долговечности стальных изделий, а часто и к разрушению ответственных конструкций. В последнее время в связи с возрастающим применением высокопрочных и ультравысокопрочных сталей в самолетостроении, ракетостроении и других отраслях современной промышленности проблема наводороживания становится особенно актуальной, по-

скольку водородную хрупкость этих сталей вызывает ничтожно малое количество водорода.

Из всего многообразия источников, вызывающих наводороживание сталей, наиболее распространенными являются процессы электрохимической и химической обработки и первое место среди них занимают процессы электроосаждения металлов, в частности кадмия и цинка, которые всегда сопровождаются побочным выделением водорода. В настоящем обзоре будут рассмотрены вопросы, связанные с проблемой водородной хрупкости, возникающей при наводороживании высокопрочных и пружинных сталей при нанесении на них с целью защиты от коррозии гальванических кадмиевых и цинковых покрытий.

Успешное решение проблемы предотвращения или устранения наводороживания сталей при электроосаждении металлических покрытий во многом зависит от понимания основных особенностей механизма и закономерностей проникновения водорода в сталь при образовании покрытия. Сложность изучения наводороживания при электроосаждении металлов связана с тем, что одновременно с выделением водорода и сорбцией его сталью происходит изменение состояния поверхности катода, связанное с непрерывным формированием новой фазы: в начальный период это сталь, затем сталь, частично экранированная осадком, и, наконец, постоянно растущий осадок, структура которого с толщиной непрерывно меняется.

Рассмотрим схематично наиболее вероятные пути (источники) проникновения водорода в основу в ходе формирования электролитического осадка<sup>1</sup>. Как известно, выделение металла при электролизе происходит не одновременно по всей поверхности, а сначала на отдельных, наиболее активных, ее участках. Следовательно, до тех пор, пока поверхность основы не полностью закрыта осаждающимся металлом, источником наводороживания может быть водород, который разряжается на незакрытых осадком участках катодной основы, а затем и в основании открытых пор покрытия (I-й источник). После того как покрытие полностью перекроет поры, разряд водорода будет возможен только на поверхности осадка и источником наводороживания будет водород, который, разряжаясь, проникает в осадок и диффундирует через него в основу (II-й источник).

Реакции выделения водорода и разряда ионов металла всегда являются сопряженными и протекают одновременно. При этом растущий осадок захваты-

Таблица 1

Номера электродитов	Составы электролитов, моль/л			Выход по току цинка	Плотность тока, мА/см <sup>2</sup>
	Zn	KCN	KOH		
1	0,54	1,38	2,68	0,96	10
2	0,54	1,38	2,68	0,95	20
3	0,19	0,57	0,75	0,74	10
4	0,23	0,89	1,39	0,59	10
5	0,21	1,04	1,20	0,53	10

вает разряжающийся одновременно с ним водород. При определенных условиях количество водорода, поглощенного в покрытие, может значительно превышать количество водорода, абсорбируемого основой. В этом случае водород, поглощенный покрытием, может непосредственно в процессе электроосаждения переходить из осадка в основу и таким образом служить еще одним источником наводороживания (III-й источник). И, наконец, последний (IV-й) источник наводороживания связан с генерацией атомарного водорода в результате катодного внедрения в электролитический осадок катионов щелочных металлов и разложения водой образовавшихся интерметаллидов.

Следует сразу оговориться, что для кадмиевых и цинковых покрытий маловероятно протекание процесса наводороживания с лимитирующей второй стадией, поскольку водород с поверхности цинка (кадмия) практически не проникает через покрытие к основе.

Для оценки механизма наводороживания стальной основы и выяснения вопроса об источнике наводороживания стали при электроосаждении гальванических покрытий в качестве исходной экспериментальной предпосылки используются зависимости содержания водорода в стали, выхода по току и пористости осадка от времени осаждения (толщины покрытия). Используя этот подход, рассмотрим конкретные примеры процессов электроосаждения гальванических покрытий, в которых преобладающим является тот или иной механизм наводороживания и соответственно процесс водородной абсорбции лимитируется одним из вышеперечисленных источников наводороживания.

### ПОРНЫЙ МЕХАНИЗМ НАВОДОРОЖИВАНИЯ

В наиболее явном виде первый случай реализуется, например, при электроосаждении цинка из цианистых электролитов, не содержащих блескообразующих добавок<sup>2</sup>. В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости сплошности (или сквозной пористости) покрытия, выхода по току цинка и количества абсорбированного водорода в стали от толщины цинкового покрытия, полученные в электролите, содержащем (в моль/л): Zn — 0,25, KCN — 1,0, KOH — 1,82;  $D_k$  20 мА/см<sup>2</sup>.

Характер изменения степени пористости цинкового покрытия (определяемой долей непокрытой поверхности основы) с ростом толщины был установлен по известной методике<sup>3</sup>. Наводороживание оценивали с помощью метода раздельного определения водорода в основе и покрытии<sup>4</sup>.

Из приведенных данных (рис. 1) видно, что при электроосаждении, как только поверхность основы практически полностью закрывается осадком толщиной 2 мкм (1) и выход по току стабилизируется (2), наводороживание стали прекращается (3), и, таким образом, достигается максимальный предельный уровень водородной абсорбции  $V_n$ . При варьировании составов электролитов цинкования, а соответственно и выходов по току (табл. 1), предельное наводороживание стали изменяется в широких пределах — от  $1,3 \cdot 10^{-3}$  до  $3,0 \cdot 10^{-3}$  см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup> (рис. 2). Величина предельной (барьерной) толщины покры-

тия  $\delta_b$ , соответствующей моменту прекращения абсорбции водорода стальной основой, изменяется при этом незначительно:  $1,5 \pm 0,3$  мкм. Выход цинка по току ( $A_n$ ) во всех электролитах после достижения барьерной толщины покрытия практически не изменяется.

Симбатное изменение зависимостей наводороживания, выходов по току и пористости покрытия свидетельствует о том, что основным источником наводороживания стали в процессе цинкования в указанных электролитах является водород, выделяющийся на участках поверхности, не занятых покрытием, т. е. в основании открытых пор. Иными словами, если общая плотность тока (до момента окончания формирования барьерного слоя покрытия)

$$i = i_{\text{H}}^{\text{ст}} + i_{\text{H}}^{\text{Zn}} + i_{\text{Zn}} \quad (1)$$

где  $i_{\text{H}}^{\text{ст}}$  и  $i_{\text{H}}^{\text{Zn}}$  — парциальные плотности тока водорода соответственно на участках стали и на участках цинкового покрытия;  $i_{\text{Zn}}$  — парциальная плотность тока осаждения цинка, то наводороживание должно быть пропорционально  $i_{\text{H}}^{\text{ст}}$ , т. е.

$$\frac{dV}{d\tau} = K i_{\text{H}}^{\text{ст}} \quad (2)$$

Текущее значение  $i_{\text{H}}^{\text{ст}}$  определяется долей свободной поверхности основы  $S_{\text{ст}}$ , которую можно выразить функцией от толщины покрытия  $\delta$  с помощью известного уравнения Эванса

$$S_{\text{ст}} = e^{-\lambda\delta} \quad (3)$$

( $\lambda$  — константа, зависящая от условий электроосаждения), которое по существу является частным случаем уравнения Колмогорова — Ерофеева (см.<sup>5</sup>).

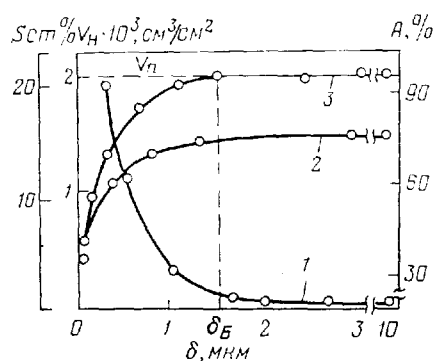


Рис. 1. Зависимость пористости  $S_{\text{ст}}$  (1), выхода по току цинка  $A$  (2) и наводороживания стали  $V_{\text{H}}$  (3) от толщины покрытия.

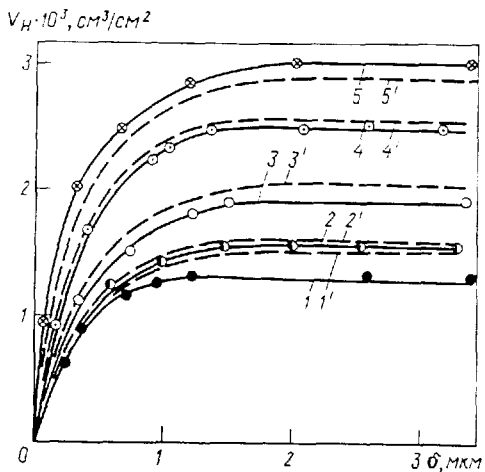


Рис. 2. Зависимости наводороживания стали от толщины цинкового покрытия (номера кривых соответствуют номерам электролитов в табл. 1).

Экспериментально определить  $i_H^{ст}$  невозможно, поскольку нельзя разделить водород, выделяющийся на стали, от выделяющегося на участках цинкового покрытия. Однако, допуская справедливость уравнения Эванса, можно выразить  $i_H^{ст}$  как функцию измеряемых величин — выхода по току и общей плотности тока. Полагая, что изменение выхода по току  $A_T$  по мере утолщения покрытия обусловлено изменением свободной поверхности стали  $S_{ст}$ , определяемой по уравнению (3), получим:

$$A_T = A_{II} (1 - e^{-\lambda \delta}) \approx A_{II} (1 - e^{-k i_T A_{II}}) \quad (4)$$

где  $A_{II}$  — максимальное (предельное) значение выхода по току, которое наблюдается по достижении толщины покрытия  $\delta_b$ .

Из (4) после соответствующих преобразований находится доля тока, расходуемого на выделение водорода на свободной поверхности стали, и затем зависимость величины абсорбции водорода от толщины покрытия

$$V = \frac{K_1}{A_{II}} (1 - e^{-\lambda \delta}) \quad (5)$$

где  $K_1$  и  $\lambda$  — постоянные.

Полученное уравнение позволяет рассчитывать кинетику абсорбции водорода сталью и величины предельного наводороживания сталей в цианистых электролитах цинкования без блескообразователей лишь по одной экспериментальной величине — установившемуся выходу металла по току, что подтверждается хорошим соответствием рассчитанных зависимостей водородной абсорбции от толщины покрытия (рис 2, 1'—5') с экспериментальными (1—5).

Проведенные по уравнению (5) расчеты кинетики водородной абсорбции при электроосаждении матовых кадмиевых и цинк-титановых покрытий<sup>2</sup> показали, что и в этих случаях реализуется аналогичный порный механизм наводороживания, т. е. основной причиной наводороживания является водород, выделяющийся на открытых участках (в открытых порах) поверхности основы.

Из полученных данных следует важный практический вывод, что варьированием концентрации основных компонентов электролита принципиально не

возможно добиться полного устранения наводороживания сталей (попытки такого решения проблемы известны<sup>6</sup>). Как следует из уравнения (5), даже при близком к 100 %, установившемся выходе по току металла наводороживание стали не устраняется. Это вполне понятно, поскольку, согласно уравнению (4) и экспериментальным данным, в начальный период осаждения выход металла по току будет всегда меньше 100 %, что и обуславливает заметное проникновение водорода в стальную основу.

### АБСОРБЦИОННО-ДИФФУЗИОННЫЙ МЕХАНИЗМ НАВОДОРОЖИВАНИЯ

Абсорбционно-диффузионный механизм наводороживания проявляется в электролитах кадмирования и цинкования, содержащих органические блескообразователи. Кинетика процесса наводороживания в этих электролитах принципиально отличается от электролитов без блескообразователей. Рассмотрим в качестве примера щелочной цинкатный электролит с блескообразующей добавкой Лимеда НБЦ (см.<sup>7</sup>). При электроосаждении блестящих цинковых покрытий из этого электролита (рис. 3) содержание водорода в основе  $V_H$  постоянно растет с увеличением толщины осадка независимо от природы блескообразующей добавки (1—3), т. е. абсорбция водорода сталью в данном случае подчиняется параболическому закону<sup>8</sup>. При этом не наблюдается корреляции наводороживания с выходом по току: водород в процессе электролиза непрерывно проникает в сталь, несмотря на то что покрытие достаточно быстро становится сплошным (5) и соответственно стабилизируется выход цинка по току (4). Следовательно, в данном случае наводороживание не может происходить через поры, как это было в матовых осадках, поскольку уже после 5—6 мин электролиза блестящее покрытие становится беспористым. С поверхности растущего осадка водород также не может проникать в основу.

Текущее содержание водорода в стали, независимо от условий осаждения в этих электролитах и природы блескообразователя, возрастает прямо пропорционально корню квадратному из времени осаждения (рис. 4). Такая зависимость обычно характерна для процессов катодного наводороживания при 100 %-

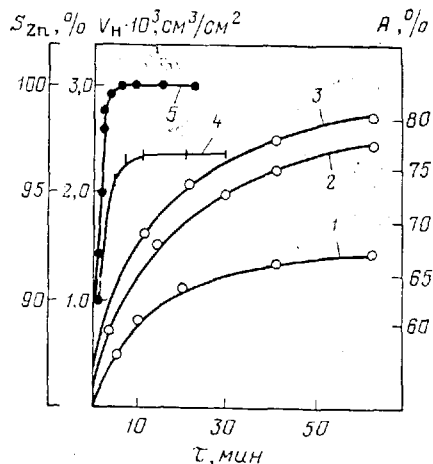


Рис. 3. Зависимость наводороживания стали (1 — 1 А/дм<sup>2</sup>; 2 — 3 А/дм<sup>2</sup>; 3 — 5 А/дм<sup>2</sup>), выхода по току цинка (4 — 3 А/дм<sup>2</sup>) и сплошности цинкового покрытия (5 — 3 А/дм<sup>2</sup>) от времени электроосаждения.

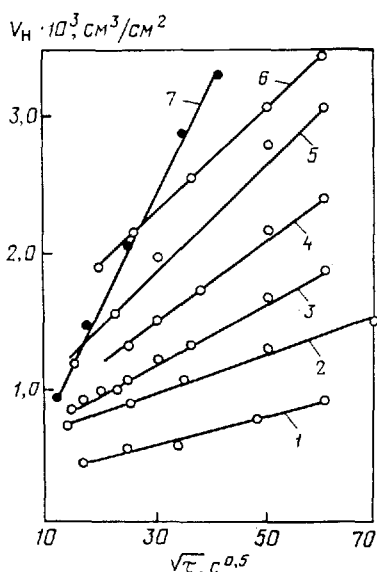


Рис. 4. Зависимости содержания водорода в стали от времени электроосаждения цинка при разных плотностях тока из цинкяных электродов с различными блескообразователями.

ном выходе водорода по току, когда источником является водород, непрерывно разряжающийся непосредственно на поверхности стали. Источник наводороживания стали при электроосаждении блестящих покрытий должен быть таким же интенсивным, чтобы поддерживать на границе раздела основа — покрытие стабильную во времени концентрацию водорода. Таким источником является водород, содержащийся в покрытии.

Действительно, исследования показали, что блестящие покрытия содержат значительно больше водорода, чем основа. При этом, водород, содержащийся в осадке, распределен по толщине покрытия крайне неравномерно с преимущественным сосредоточением в тонком слое, прилегающем к основе. Так, например, концентрация водорода в блестящем цинковом покрытии толщиной 1 мкм составляет около 500 см<sup>3</sup>/100 г цинка. При осаждении последующих слоев до толщины 3—5 мкм концентрация водорода в цинке снижается на 1—2 порядка и затем становится практически равной нулю.

Доказательством существования потока водорода из блестящего покрытия в основу являются результаты экспериментов по определению содержания водорода в стали через разные промежутки времени после окончания электролиза. Как видно из рис. 5, в процессе старения наводороживание стали несмотря на отсутствие тока не прекращается, как это характерно для электролитов, не содержащих блескообразователей, а продолжается в течение длительного времени (1—8). Так как при старении образцов с покрытием никаких внешних источников наводороживания нет, то очевидно, что источником наводороживания основы является водород, поглощенный осадком.

В упрощенном виде процесс абсорбции водорода сталью можно представить следующим образом. В начальный период электроосаждения блестящего покрытия скорость выделения водорода достаточно высока и соизмерима со скоростью разряда металла, что и является причиной интенсивной абсорбции водорода

тонким слоем осаждающегося покрытия. Этому в значительной степени способствуют условия формирования осадка в начальный период — наименьшие размеры кристаллитов и наибольшая величина межкристаллитной поверхности, которая и является аккумулятором разряжающегося совместно с металлом водорода<sup>9</sup>.

Снижение концентрации водорода в покрытии с ростом толщины объясняется как снижением выхода по току водорода, так и укрупнением кристаллитов и соответственно уменьшением межкристаллитной поверхности. Избыточная концентрация водорода в слое δ вызывает поток водорода и в основу (1) и в сторону границы раздела покрытие — воздух (2). Непосредственно в ходе осаждения металла поток (2) уменьшается или практически элиминируется либо за счет «запирающего» действия непрерывно растущего осадка, либо вследствие наличия на его наружной поверхности адсорбированного атомарного водорода. При выключении тока «запирающее» действие растущего осадка и возможное влияние адсорбированного водорода устраняются и поэтому при старении образцов текущее содержание водорода в стали (1—8) всегда меньше, чем при электроосаждении (9).

Необходимо учитывать, что, если кратковременное старение проводилось после осаждения очень тонких слоев цинка, определенную роль должен играть процесс десорбции водорода из основы через ее открытые участки (сквозные поры). Этим дополнительным фактором можно объяснить очень малый прирост водородной абсорбции при старении образцов с осадками цинка толщиной 0,6 и 1,3 мкм (1 и 2).

При изучении распределения водорода по толщине блестящего покрытия было установлено, что в слое осадка δ толщиной 1—1,5 мкм водород распределен практически равномерно. Этот факт позволяет рассматривать процесс перехода водорода из осадка в стальную основу как линейную диффузию из полубесконечного пространства. В данном случае текущее содержание водорода в стали определяется по уравнению:

$$V_H = V_0 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot C_0 \cdot \sqrt{D\tau} \quad (6)$$

где  $C_0$  — концентрация водорода в эффективном

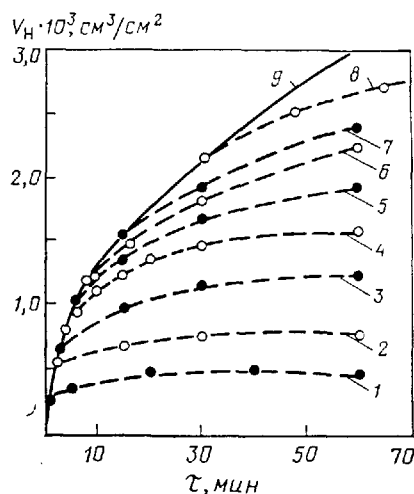


Рис. 5. Изменение содержания водорода в стали при электроосаждении цинка (9) и при старении образцов с покрытиями толщиной (мкм): 1 — 0,6; 2 — 1,3; 3 — 2; 4 — 2,6; 5 — 3,7; 6 — 5,2; 7 — 10; 8 — 20.

Таблица 2

Содержание водорода в стали У8А, см<sup>3</sup>/100 г при кадмировании в цианистом электролите с добавками ионов Na и Rb (в виде NaSO<sub>4</sub> и Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Исходный электролит	Электролит с добавками, г-экв			
	Na <sup>+</sup>		Rb <sup>+</sup>	
	0,75	1,5	0,75	1,5
1,41	1,78	2,56	1,59	1,66

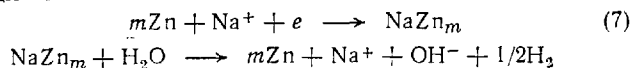
слое осадка цинка толщиной  $\delta$ ;  $D$  — коэффициент диффузии водорода в цинке;  $\tau$  — время осаждения цинка.

Из уравнения (6) следует, что текущее содержание водорода в стали должно линейно изменяться от корня квадратного из времени осаждения, что и действительно наблюдается в эксперименте. Проведенная экспериментальная проверка уравнения (6) подтвердила применимость модели линейной диффузии из полубесконечного пространства к процессу абсорбции водорода сталью при электроосаждении блестящих цинковых покрытий, а также то, что скорость абсорбции водорода сталью при этом определяется концентрацией водорода в слое  $\delta$  и коэффициентом диффузии водорода в цинке.

Линейность зависимостей  $V_H - \sqrt{\tau}$  является характерной не только для процессов с добавками ПЭИ и Лимеда НБЦ, но и для других щелочных и слабых кислотных электролитов цинкования, содержащих самые разнообразные композиции блескообразующих добавок<sup>10</sup>. Этот факт свидетельствует, что необходимым условием для реализации абсорбционно-диффузионного механизма наводороживания стали является наличие в электролите эффективного блескообразователя.

#### МЕХАНИЗМ НАВОДОРОЖИВАНИЯ, СВЯЗАННЫЙ С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ВНЕДРЕНИЕМ В КАТОД ИОНОВ ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА

В<sup>11</sup> было обнаружено увеличение наводороживания стали в цианистых электролитах кадмирования с повышенной щелочностью. При этом не наблюдалось заметного изменения парциальной скорости выделения водорода. Позднее было показано, что и в простых щелочных цинкатных электролитах цинкования не выполняются условия, необходимые для реализации порного или абсорбционно-диффузионно механизмов наводороживания<sup>12</sup>. Указанные «аномалии» хорошо объяснялись с позиций теории<sup>13</sup> о возможности электрохимического внедрения в катод ионов щелочного металла с последующим разложением образующихся интерметаллидов, например по реакциям:



Водород, генерируемый на катодной поверхности в ходе реакции (7), и является третьим источником наводороживания стали в сильно щелочных электролитах кадмирования и цинкования. По данным<sup>13-16</sup>, скорость процесса внедрения щелочных металлов в электроды при катодной поляризации, количество образующегося интерметаллида, а также скорости разложения интерметаллида и образования водорода повышаются с увеличением концентрации катионов щелочного металла и ростом потенциала. Полученные в<sup>11</sup> результаты увеличения наводороживания стали с ростом концентрации щелочи в цианистом электролите кадмирования хорошо укладываются в эти представления.

Поскольку скорости реакций (7) зависят от концентрации в электролите ионов щелочного металла и их кристаллографического радиуса, наводороживание также зависит от этих параметров. Так, уве-

личение концентрации ионов Na в щелочном цианистом растворе (при неизменной щелочности) приводит к значительному росту водородосодержания в стали при кадмировании — на 26 % при введении 0,75 г-экв/л Na и на 82 % при введении 1,5 г-экв/л (табл. 2).

Добавление в исходный электролит вместо Na эквивалентного количества ионов Rb (имеющего больший кристаллографический радиус) значительно снизило прирост наводороживания, связанный с увеличением концентрации щелочного металла в растворе: при введении 0,75 г-экв/л Rb прирост составлял всего 13 %, и для 1,5 г-экв/л — 17 %. При цинковании стали в эквимольных по составу цинкатных электролитах, приготовленных на основе LiOH, NaOH и KOH, наводороживание во всем диапазоне изменения соотношения компонентов раствора цинка и щелочи увеличивается в следующем ряду электролитов: калийный < натриевый < литиевый, что соответствует порядку изменения диаметров ионов щелочных металлов:  $K^+ > Na^+ > Li^+$ .

Если катодное внедрение в значительной степени обуславливает водородную абсорбцию, то между средним размером кристаллитов осажденного цинка и предельным наводороживанием должна быть определенная корреляция. Действительно, чем меньше размер кристаллитов, тем больше величина межкристаллитной поверхности и, согласно<sup>14</sup>, тем большее количество щелочного металла должно внедряться в цинк со всеми вытекающими отсюда последствиями в отношении наводороживания стали.

Электронографическое измерение среднего размера кристаллитов цинка ( $L$ ) для осадков толщиной 2 мкм, полученных в электролитах разного состава при плотности тока, соответствующей предельной диффузионной плотности тока в данном растворе, и сопоставление полученных результатов с уровнем предельного наводороживания, достигаемым в том же электролите, свидетельствует о справедливости высказанного предположения о взаимосвязи между размером кристаллитов и наводороживанием стальной основы. Действительно, как видно из рис. 6, предельное наводороживание стали линейно уменьшается с ростом кристаллитов цинка.

Следует подчеркнуть, что прямых доказательств существования указанного источника наводороживания к настоящему времени еще не получено. Однако ни одного факта, противоречащего развиваемым представлениям, также не выявлено. В то же время приведенные выше зависимости и экспериментальные факты хотя и являются косвенными, но не оставляют места для других объяснений.

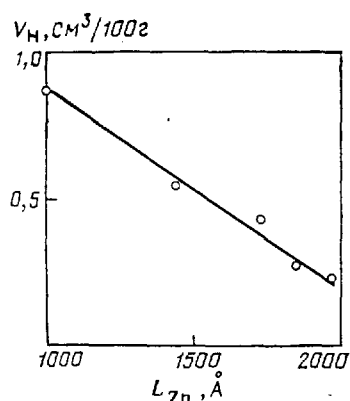


Рис. 6. Зависимость наводороживания стали от среднего размера кристаллитов цинка.

Исследования показали, что в зависимости от вида осаждаемого металла, природы и состава электролита, наличия или отсутствия в нем органических блескообразующих добавок, их природы, условий электролиза, особенностей электрокристаллизации осадков может превалировать действие одного из перечисленных источников, на фоне которого вклад остальных источников становится незначительным. Достаточно часто реализуются случаи, когда нельзя четко выявить лимитирующую стадию, а процесс наводороживания определяется одновременно действующими двумя или даже тремя путями наводороживания.

Так, при электроосаждении блестящих кадмиевых покрытий из цианистого электролита с блескообразующей добавкой (сульфированное касторовое масло) несмотря на наличие барьерного слоя (порный механизм наводороживания) при кратковременном старении наблюдается, хотя и незначительный, рост содержания водорода в основе, что характерно для абсорбционно-диффузионного механизма наводороживания.

В большинстве используемых на практике технологических процессов самостоятельно могут «работать» только первые два источника наводороживания, а III-й всегда, по-видимому, будет лишь дополнительным. Однако в электролитах с повышенной концентрацией щелочи и этот источник необходимо учитывать, поскольку он может внести существенный вклад в наводороживание стали.

#### ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА МЕЖДУ ОСНОВОЙ И ПОКРЫТИЕМ ПРИ СТАРЕНИИ

Для успешного решения проблемы устранения водородной хрупкости стали важно не только знание механизмов наводороживания при электроосаждении металлов, но и понимание закономерностей перераспределения водорода между покрытием и основой после электроосаждения в процессе длительного старения при комнатной и повышенных температурах.

Рассмотрим, как происходит диффузия водорода из стали и покрытия и перераспределение его между покрытием и основой после окончания электролиза. Поскольку концентрация водорода на поверхности покрытия равна нулю, а в самом покрытии он распределен таким образом, что его концентрация возрастает от поверхности к границе раздела покрытие—

сталь, то в процессе старения при комнатной температуре водород может диффундировать из покрытия в атмосферу. При этом концентрация его по толщине осадка будет выравниваться.

Так как наибольшая концентрация водорода сосредоточена в тонких слоях покрытия, прилегающих к стали, а в самой стали концентрация водорода ниже, чем в покрытии, то естественно, что диффузия направлена не только наружу, но и в сторону основы. Причем последний процесс протекает намного быстрее первого, чему способствует более короткий диффузионный путь водорода от границы раздела в сталь, чем от этой границы через покрытие в атмосферу, а также разница на 4—5 порядков в коэффициентах диффузии водорода в стали и покрытии. Все это очень хорошо объясняет рост водородосодержания в основе, обнаруживаемый при длительном старении образцов с блестящими покрытиями.

Одновременно с диффузионными процессами, происходящими в осадке и на границе сталь — осадок, в самой стали также происходит выравнивание концентрации водорода по сечению образца, заключающееся в диффузии водорода от периферии к центру образца. Все эти процессы со временем приводят к тому, что концентрация водорода в основе и покрытии (в том числе и в области границы раздела сталь — покрытие) выравнивается и градиент концентрации водорода становится отрицательным в направлении от стали к покрытию и наружу (в атмосферу); это должно вызвать диффузию водорода из стали в покрытие, а затем и из покрытия.

Возможность реализации вышеописанных процессов будет целиком зависеть от водородопроницаемости кадмиевых покрытий. На рис. 7 приведены зависимости изменения содержания водорода в стали с цинковыми покрытиями толщиной 10 мкм, полученными в электролитах с добавкой Лимеда НБЦ, от времени старения при комнатной температуре<sup>17</sup>. Как видно из рисунка, наводороживание стали сначала увеличивается, достигая максимума через 10—50 сут, после чего начинается медленный и длительный процесс уменьшения содержания водорода в основе. Такой характер зависимостей концентрации водорода в стали — время старения качественно сохраняется для цинковых и кадмиевых покрытий, полученных в цианистых, цинкатоных или слабкокислых электролитах с любыми блескообразователями<sup>10,18</sup>. Наличие эффекта диффузии водорода из блестящих покрытий в сталь при старении подтверждается результатами испытаний механических свойств,

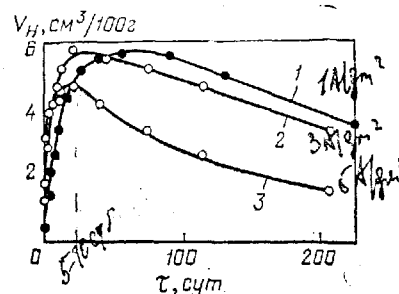


Рис. 7. Зависимость содержания водорода в оцинкованной стали от времени старения: 1 — 1 А/дм²; 2 — 3 А/дм²; 3 — 5 А/дм².

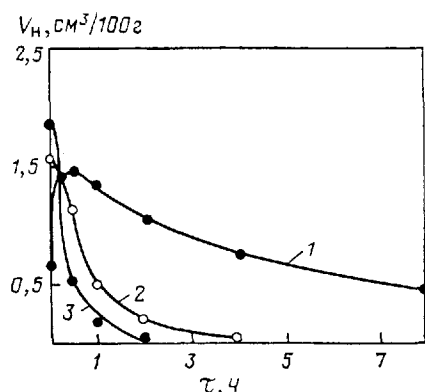


Рис. 8. Зависимость содержания водорода в оцинкованной стали от времени прогрева:  
1 — 1 А/дм<sup>2</sup>; 2 — 3 А/дм<sup>2</sup>; 3 — 5 А/дм<sup>2</sup>.

которые в процессе старения стальных изделий с блестящими покрытиями как правило ухудшаются.

Повышение температуры принципиально не меняет, а лишь ускоряет процессы перераспределения водорода между сталью и покрытием и последующую десорбцию водорода из стальной основы. Так, например, для осадков, полученных в электролите Лимеда НБЦ при плотности тока 3 и 5 А/дм<sup>2</sup>, обезводороживание стали достигается достаточно быстро — за 2—4 ч (рис. 8). В то же время для обезводороживания образцов, оцинкованных при низкой плотности тока (1 А/дм<sup>2</sup>), требуется термообработка в течение более чем 10 ч (1). В других электролитах с различными блескообразователями были получены аналогичные зависимости: в течение первых часов прогрева содержание в основе увеличивалось и затем постепенно снижалось. При этом во многих случаях не удавалось удалить водород из основы даже в течение очень длительного времени термообработки.

Иллюстрацией служат кривые 1 и 2 (рис. 9), характеризующие изменение содержания водорода в процессе прогрева в образцах, кадмированных в цианистом электролите с сульфированным касторовым маслом. Как видно, даже после 24-часовой термообработки образцы с блестящим осадком содержали несколько больше водорода, чем до прогрева. Полублестящие покрытия толщиной 10 мкм в отличие от блестящих не препятствуют диффузии водорода из стали (3) и при прогреве происходит практически полное удаление водорода из основы. Матовые по-

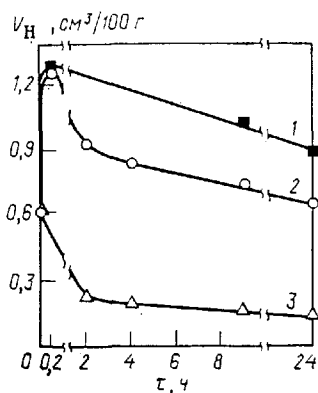


Рис. 9. Зависимость содержания водорода от времени прогрева:  
1 — блестящее покрытие 30 мкм; 2 — блестящее покрытие 10 мкм;  
3 — полублестящее покрытие 10 мкм.

крытия еще более легко выпускают водород из основы.

Причина такого различия заключается в том, что скорость диффузии водорода через покрытие зависит от водородопроницаемости последнего. Известно, что литые металлургические кадмий и цинк, в отличие от гальванических осадков, при любых условиях поляризации не абсорбируют электролитический водород и являются водородонепроницаемыми. Различие в водородопроницаемости литых и электролитических металлов, по-видимому, обуславливается тем, что средний размер зерна, например у электролитического кадмия, приблизительно в 200 раз меньше, чем у литого.

Расчет показывает, что в этом случае у электролитического кадмия удельная межкристаллитная поверхность примерно на три порядка больше, чем у литого. Отсюда ясно, что транспорт водорода может осуществляться лишь по межкристаллитным границам. Для объяснения различия в водородопроницаемости блестящих и неблестящих кадмиевых покрытий электронографическим способом была изучена их микроструктура<sup>9</sup>. Анализ полученных данных показал, что общим свойством микроструктуры электролитических осадков кадмия является укрупнение кристаллитов с ростом толщины и при изменении типа покрытия: блестящее < полублестящее < матовое.

В блестящих покрытиях количество примесей было намного больше, чем в матовых, что обусловлено включением в осадок блескообразующей добавки или продуктов ее неполного восстановления или разложения. Установлена корреляция между укрупнением кристаллитов (а, следовательно, и уменьшением величины межкристаллитной поверхности) и снижением концентрации включений с ростом толщины покрытия, которая указывает на то, что примеси так же, как и водород, локализируются по межкристаллитным границам. Этим и объясняется низкая водородопроницаемость блестящих покрытий, связанная с тормозящим действием включений блескообразователя или продуктов его распада, блокирующих пути движения водорода по межкристаллитным границам. Матовые покрытия не содержат таких включений, поэтому их водородопроницаемость значительно выше, чем блестящих покрытий.

#### НЕКОТОРЫЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ ВЫВОДЫ

Установление механизмов наводороживания сталей при электроосаждении различных типов кадмиевых и цинковых покрытий из различных электролитов, а также установление закономерностей перераспределения водорода между покрытием и основой при старении при комнатной температуре и прогреве, проводимом с целью обезводороживания, позволяют объяснить ряд явлений и сделать некоторые практические выводы и рекомендации.

Один из главных выводов, который следует из рассмотренных механизмов, заключается в том, что даже длительная термообработка не гарантирует устранения водородной хрупкости деталей с блестящими покрытиями, в особенности полученными из цианистых электролитов. Отсюда ясно, что блестящие кадмиевые и цинковые покрытия нельзя рекомендовать для защиты от коррозии изделий из вы-

сокопрочных сталей, чувствительных к водородной хрупкости. Вывод этот не новый, он давно был сделан для цианистых электролитов на основании эмпирических исследований в работах американских ученых<sup>19,20,21</sup>. Однако научное обоснование и подтверждение он получил только в последние годы после установления механизмов наводороживания при электроосаждении матовых и блестящих покрытий из любых электролитов и объяснения процессов, протекающих при старении изделий с блестящими покрытиями.

Результатом этих исследований является принципиально новое следствие, указывающее на ошибочность увязывания проблемы наводороживания, как это обычно принято, лишь с цианистыми электролитами. На самом деле опасность наводороживания и возникновения водородной хрупкости определяется не типом электролита (цианистый, цинкаты, кислый, слабокислый, пирофосфатный и т. п.), а видом покрытия — блестящее, неблестящее, и следовательно, механизмом наводороживания и обезводороживания.

Матовые (водородопроницаемые) покрытия практически всегда гарантируют возможность удаления водорода из основы. Блестящие (водородонепроницаемые) покрытия независимо от типа электролита, в котором они были получены, всегда будут представлять значительную потенциальную опасность. При этом даже невысокий уровень исходного наводороживания (сразу после электроосаждения покрытия), например из слабокислого электролита цинкования, еще ни о чем не говорит, поскольку после старения при комнатной или повышенной температуре он может значительно увеличиться.

Очевидно также, что при необходимости проведения обезводороживания, промежуток времени между окончанием электроосаждения и началом прогрева должен быть по возможности минимальным.

Скорость и полнота обезводороживания при прогреве будут зависеть не только от качества и структуры покрытия, но и от его толщины. Например, все данные, приведенные на рис. 7 и 8, получены для кадмиевых и цинковых покрытий толщиной 10 мкм. При увеличении толщины любых покрытий количество водорода, диффундирующего в сталь, увеличится, а скорость дегазации соответственно уменьшится. Для изделий с матовыми покрытиями это приведет к увеличению времени прогрева, необходимого для дегазации, а с блестящими — еще больше уменьшит возможность обезводороживания и увеличит опасность возникновения водородной хрупкости. Естественно, что в случае изделий с более тонкими покрытиями скорость удаления водорода возрастет, а опасность возникновения хрупкости уменьшится.

Приведенные в настоящем обзоре сведения характеризуют лишь общие закономерности наводороживания сталей при цинковании и кадмировании, а также перераспределения водорода между основой и покрытием при старении и прогреве. В технологической практике следует также учитывать, что чем больше прочность и твердость сталей, тем большая длительность прогрева требуется для восстановления исходных механических свойств<sup>22,23</sup>. Учитывая все вышеперечисленные факторы, становится ясно, что для выбора режима обезводороживания и заключения

о наличии или отсутствии водородной хрупкости конкретной стали (после электроосаждения покрытия и обезводороживания) необходимы определение водородосодержания и механические испытания образцов именно из этой стали.

В зарубежной практике в качестве основного наводороживающего процесса используется кадмирование из цианистых электролитов без блескообразователей при повышенных плотностях тока и перемешивании. Получаемые в этом случае пористые покрытия позволяют в процессе прогрева в течение 23 ч при 190—210 °С удалить весь водород даже из самой высокопрочной стали и восстановить механические свойства<sup>24,25</sup>. Альтернативным решением проблемы наводороживания является электроосаждение кадмиевых и цинковых покрытий из цианистых электролитов, легированных титаном<sup>26,27</sup>. Полное и гарантированное обезводороживание изделий с таким покрытиями обеспечивается за более короткое время.

В отличие от зарубежных разработанные в Советском Союзе процессы<sup>28,29</sup> позволили впервые в мировой практике осажать блестящие кадмий-титановые и цинк-титановые покрытия из цианистых электролитов на высокопрочные стали без опасности возникновения водородной хрупкости. Поэтому проблеме наводороживания, связанную с цианистыми электролитами, в целом можно считать решенной. В настоящее время нерешенной до конца остается проблема наводороживания при электроосаждении блестящих покрытий из нецианистых электролитов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцев В. Н. и др. В кн.: Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по электрохимии, М.: 1982, т. 1, с. 251.
2. Педан К. С. и др. Электрохимия, 1981, т. 17, № 12, с. 1822—1829.
3. Кадыров М. Х., Голубев А. И. Там же, 1973, т. 9, № 3, с. 323—325.
4. Авт. свид. СССР № 224245, 1967; Бюл. изобрет., 1968, № 25.
5. Ерофеев Б. В. Докл. АН СССР, 1946, т. 52, № 6, с. 515—518.
6. Авт. свид. СССР № 471399; Бюл. изобрет., 1975, № 19.
7. Авт. свид. СССР № 751176; Бюл. изобрет., 1981, № 37.
8. Педан К. С. и др. Защита металлов, 1983, т. 19, № 6, с. 889—894.
9. Кудрявцев В. Н. и др. Электрохимия, 1978, т. 14, № 12, с. 1800—1807.
10. Багаев С. П., Педан К. С., Кудрявцев В. Н. Защита металлов, 1984, т. 20, № 6, с. 883—889.
11. Kudryavtsev V. N., Pedan K. S., Vagramyan A. T. Electrodeposition and Surface Treatment, 1972—1973, v. 1, N 3, p. 213—226.
12. Багаев С. П., Кудрявцев В. Н., Педан К. С. Электрохимия, 1983, т. 19, № 4, с. 509—514.
13. Кабанов В. Н. В кн.: Кинетика сложных электрохимических реакций. М.: Наука, 1981, с. 200—239.
14. Кабанов В. Н., Астахов И. И., Киселева И. Г. Успехи химии, 1983, т. 34, № 10, с. 1813—1830.
15. Киселева И. Г., Кабанов В. Н., Мачавариани Д. П. Электрохимия, 1970, т. 6, № 7, с. 905—908.
16. Томашова Н. Н., Киселева И. Г., Кабанов В. Н. Там же, 1971, т. 7, № 5, с. 433—441.
17. Кудрявцев В. Н., Багаев С. П., Педан К. С. Защита металлов, 1983, т. 19, № 6, с. 968—971.
18. Кудрявцев В. Н. и др. Там же, 1973, т. 9, № 2, с. 161—165.
19. Cash D. I., Scheuerman W. Metal Progr., 1959, v. 75, N 2, p. 90—92.