

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 621.357

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА, СОДЕРЖАЩЕГО ОСНОВНОЙ СУЛЬФАТ
ХРОМА(III) (ХРОМОВЫЙ ДУБИТЕЛЬ)

© 2013 г. Ф. И. Данилов¹, В. С. Проценко¹, В. О. Гордиенко¹, А. С. Баскевич¹, В. В. Артемчук²

¹Государственное высшее учебное заведение

“Украинский государственный химико-технологический университет”
проспект Гагарина, 8, г. Днепропетровск, 49005, Украина

E-mail: fdanilov@optima.com.ua

²Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта имени академика В. Лазаряна,
улица академика В. Лазаряна, 2, г. Днепропетровск, 49010, Украина

Поступила в редакцию 09.10.2012 г.

Исследованы закономерности электроосаждения покрытий сплавом хром-углерод из электролита, содержащего основной сульфат хрома(III), карбамид, муравьиную кислоту, сульфат натрия, сульфат алюминия, ортоборную кислоту и додецилсульфат натрия. Показано, что замена сульфата хрома на основной сульфат хрома (хромовый дубитель) в качестве источника ионов трехвалентного хрома в растворе приводит к снижению плотности тока, при которой начинает осажаться металл; в результате улучшается кроющая способность электролита. Обнаруженные эффекты обусловлены изменением в составе разряжающихся комплексов хрома. Некоторое избыточное количество OH^- групп во внутренней сфере электроактивного комплекса хрома ведет к ускорению процесса электроосаждения. Исследованный электролит на основе хромового дубителя позволяет осаждать толстослойные высококачественные нанокристаллические покрытия сплавом Cr-C с улучшенными трибологическими характеристиками.

DOI: 10.7868/S0044185613030078

ВВЕДЕНИЕ

Проблема разработки научных основ новых технологий осаждения покрытий хромом и его сплавами из экологически приемлемых электролитов на основе соединений Cr(III) в последнее время привлекает все большее внимание исследователей [1–10]. Особенно актуальна задача получения толстослойных осадков (с толщиной несколько десятков и сотен микрометров), которые могут быть использованы в качестве износостойких покрытий [9, 10]. Для решения этой задачи нами был предложен электролит на основе сульфата хрома(III), содержащего в качестве органических компонентов муравьиную кислоту и карбамид [10–15]. Данный электролит позволяет получать высококачественные твердые нанокристаллические покрытия сплавом хром-углерод с толщиной не менее нескольких сотен микрометров. К сожалению, он не лишен ряда недостатков, среди которых можно отметить невысокую кроющую способность, а также значительную стоимость сульфата хрома(III), используемого для приготовления раствора.

В то же время существует альтернативный и существенно более дешевый источник ионов трехвалентного хрома для электролитов такого типа – основной сульфат хрома(III) (техниче-

ское название – хромовый дубитель) $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$. Хромовый дубитель производится в больших масштабах и широко используется, прежде всего, в кожевенной промышленности [16, 17]. Ранее нами показана принципиальная возможность применения основного сульфата хрома(III) взамен $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при приготовлении электролита для осаждения сплава Cr-C; причем отмечается возрастание кроющей способности [18–20]. Цель данной работы заключается в установлении физико-химических особенностей процессов электроосаждения, а также некоторых свойств образующихся покрытий из электролита, содержащего хромовый дубитель, по сравнению с электролитом на основе сульфата хрома(III).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе были использованы два электролита для осаждения сплава хром-углерод следующего состава: 1 М Cr^{+3} , 0.5 М HCOOH , 0.5 М $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 0.15 М $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 0.3 М Na_2SO_4 , 0.5 М H_3BO_3 и 0.1 г/л додецилсульфата натрия [10–15, 18–20]. В одном из случаев в качестве источника ионов хрома(III) использовался “обычный” сульфат трехвалентного хрома (электролит СХ). Для приготовления второго электролита

использовали основной сульфат трехвалентного хрома, т.е. хромовый дубитель (электролит ХД). Отметим, что основность (“basicity” [21]) хромового дубителя составляла ~34%. Муравьиная кислота и карбамид играют роль комплексообразующих добавок. Сульфат натрия, сульфат алюминия и борная кислота являются электропроводящими солями и буферными добавками, соответственно. Додецилсульфат натрия служит в качестве смачивателя.

Значение рН электролита, равное 1.5, задавалось добавлением определенного количества концентрированных растворов H_2SO_4 или Na_2CO_3 . Покрытия осаждали в термостатированной стеклянной ячейке на поверхности дискового электрода из обезжиренной и декапированной медной фольги, помещенной в пластиковую кассету. Электроосаждение проводили в гальваностатическом режиме с использованием титан-диоксидно-марганцевых анодов без разделения электродных пространств диафрагмой.

Химический состав осадков определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с помощью прибора ESCALAB 250. Кроме того, проводили химический анализ покрытий по методике описанной ранее [10, 15].

Стационарные парциальные поляризационные кривые осаждения хрома получали в потенциостатическом режиме с использованием потенциостата Potentiostat/Galvanostat Reference 3000 (Gamry) по методике, подробной описанной в работе [22]. Электродные потенциалы измерены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода.

Кроющую способность электролитов оценивали на основании экспериментов по осаждению в ячейке Хулла ($V = 250$ мл, $I = 5$ А, $t = 3$ мин) по длине участка катода, покрытого гальваноосадком.

Спектрофотометр СФ-46 был использован для получения спектров поглощения растворов в видимой области спектра. Толщина стеклянной кюветы составляла 1 см, жидкость сравнения – вода.

Малоугловые дифрактограммы получали с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0 с малоугловой камерой КРМ-1 в монокроматическом $Mo-K_{\alpha}$ излучении.

Трибологические тесты проводили на машине СМЦ-2 в условиях сухого трения. В этих экспериментах гальваноосадок покрытием Ст-С толщиной 20 мкм наносился на поверхность стальной колодки с внешним диаметром 50 мм. В качестве контртела использовался закаленный стальной диск. Определение износа и коэффициентов трения проводили при скорости скольжения 0.79 м/с и нагрузке 1 МПа. Средний износ покрытий находили по результатам гравиметрических измерений.

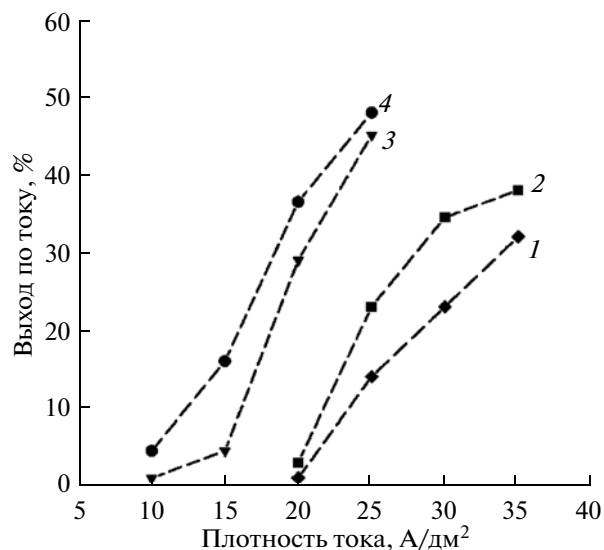


Рис. 1. Влияние плотности тока на выход по току сплава Ст-С в электролите СХ (1), (2) и электролите ХД (3), (4). Температура: 35°C (1), (3) или 40°C (2), (4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выход по току и кроющая способность электролита

Ранее показано, что в хром-углеродных сплавах, образующихся из электролитов рассматриваемого состава, углерод присутствует в карбидной форме [12]. Содержание углерода в осадке уменьшается с ростом катодной плотности тока и температуры, хотя соответствующие изменения весьма невелики. Можно утверждать, что содержание хрома и углерода в осадках составляет, соответственно, ~90–91% и ~9–10% (мас.) и не зависит от природы источника ионов хрома в электролите (сульфат хрома(III) или хромовый дубитель). Возможный механизм соосаждения углерода с хромом и причины независимости состава сплава от различных факторов обсуждались нами ранее в исследовании [14].

На рис. 1 проиллюстрировано влияние плотности тока на выход по току реакции осаждения сплава в электролитах СХ и ХД. Как видно, увеличение плотности тока и снижение температуры электролита приводят к увеличению выхода по току. Существенным отличием электролитов СХ и ХД является различие верхних и нижних границ интервалов плотности тока, в которых возможно получение высококачественных покрытий.

Действительно, если в случае электролита СХ осаждение начинается при значении плотности

¹ Отметим, что в отличие от результатов, изложенных в работах [11, 12, 18], в данном исследовании выход по току рассчитан для процесса осаждения сплава Ст-С, а не для парциальной реакции электроосаждения хромовой компоненты.

Таблица 1. Кроющая способность электролитов на основе Cr(III), оцененная по методу Хуллы

Электролит	Кроющая способность, мм
СХ	24
ХД	47

Температура 35°C.

тока около 20 А/дм² (точное значение зависит от температуры), то электроосаждение в электролите ХД протекает с заметной скоростью, начиная с ~10 А/дм². Таким образом, осаждение целесообразно проводить в интервалах плотности тока около 25–35 А/дм² и 15–20 А/дм² для растворов СХ и ХД, соответственно².

Известно, что получение хромовых осадков значительной толщины из электролитов на основе солей Cr(III) представляет собой непростую задачу – скорость осаждения быстро снижается со временем и после нескольких десятков минут электролиза осаждение вообще прекращается [23]. Достоинством предлагаемого электролита является практически неизменная во времени скорость осаждения, что позволяет получать блестящие осадки Cr-C с толщиной несколько сотен микрометров [18].

Следует отметить, что выход по току реакции осаждения хрома из “традиционных” хромовокислых электролитов обычно не превышает 10–20%. Как видно, исследуемая электрохимическая система позволяет в определенных режимах электролиза реализовывать существенно большие значения выхода по току; при этом линейная скорость электроосаждения достигает величин ~0.7–0.8 мкм/мин.

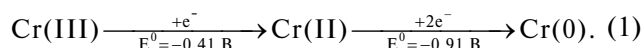
Меньшие значения плотности тока начала осаждения металла указывают на более высокую кроющую способность электролита ХД (по сравнению с СХ). Результаты тестирования по методу Хуллы подтверждают этот вывод (табл. 1).

Кинетика электродных процессов

Для выяснения особенностей кинетики осаждения хрома из электролитов рассматриваемых составов, были получены парциальные поляризационные кривые в потенциостатических условиях (рис. 2). Хорошо известно, что процесс осаждения хрома протекает стадийно с образованием относи-

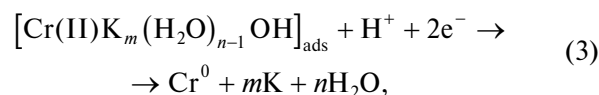
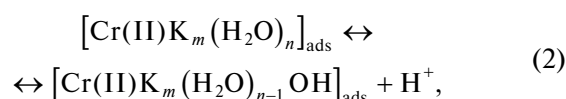
² Если катодная плотность тока превышает указанные верхние значения, то внешний вид покрытий резко ухудшается – поверхность становится серой и шероховатой, появляются “пригары” на краях образца.

тельно стабильных интермедиатов – комплексных частиц Cr(II) [22, 24, 25]:



Электровосстановление комплексных ионов Cr(II) является скоростью-определяющей стадией суммарной реакции [14, 22]; поэтому парциальная плотность тока осаждения металла рассчитывалась для второй ступени в схеме (1) (для реакции Cr(II) + 2e⁻ → Cr(0)).

Ранее установлено, что OH⁻ ионы могут катализировать процесс осаждения хрома вследствие образования в приэлектродном слое электроактивных гидроксокомплексов двухвалентного хрома [6–10, 22, 25]; соответствующая реакционная схема может быть представлена следующим образом:



где К – органический лиганд³.

Как видно, на парциальных поляризационных кривых формируется максимум тока. Снижение тока парциального процесса электроосаждения хрома может быть связано с блокированием электродной поверхности малорастворимыми гидроксидными соединениями Cr(III) [22, 26, 27, 28].

Из полученных данных следует, что использование хромового дубителя вместо сульфата хрома(III) в качестве источника ионов Cr(III) приводит к смещению парциальной поляризационной зависимости в направлении более положительных потенциалов, т.е. к возрастанию скорости процесса осаждения. Очевидно, что это явление позволяет объяснить различие в значениях плотностей тока, при которых происходит электроосаждение из электролитов СХ и ХД.

Обнаруженный эффект может быть связан с различием в составе соответствующих комплексных ионов хрома в растворе. Данная гипотеза подтверждается отличиями в спектрах поглощения разбавленных электролитов в видимой области электромагнитного излучения в растворах СХ и ХД (рис. 3)⁴.

³ Точные составы реагирующих на электроде комплексов, очевидно, неизвестны. Поэтому в схематичных уравнениях (2) и (3) заряды частиц К и комплексов для упрощения не указываются.

⁴ Для измерения оптической плотности пробы электролитов разбавлялись в 100 раз, а затем концентрации всех остальных компонентов, кроме ионов Cr(III), доводилась до значений, использованных в исходном растворе для электроосаждения.

В спектрах абсорбции водных растворов комплексных ионов трехвалентного хрома наблюдаются два пика поглощения при длинах волн ~410 нм и ~570 нм, соответственно. Эти пики отвечают двум возможным разрешенным по спину переходам: $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ и $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$, первый из которых (в длинноволновой области) связан с переходом электронов в системе энергетических термов центрального иона, а второй – с электронными переходами в системе термов центрального иона и колебанием электронов координационной связи [29, 30]. В растворе, приготовленном с использованием основного сульфата хрома(III) в качестве источника ионов хрома, наблюдается заметное увеличение интенсивности поглощения (так называемый гиперхромный эффект), а также сдвиг максимумов поглощения в длинноволновую область (батохромное смещение) на ~2–3 нм (по сравнению с раствором на основе сульфата хрома(III)). Таким образом, природа комплексных ионов трехвалентного хрома, присутствующих в растворах СХ и ХД, различна. Очевидно, в растворах, приготовленных на основе основного сульфата трехвалентного хрома, гидроксид-анионы сохраняются во внутренней сфере комплексов. Действительно, согласно данным [29], значительный гиперхромный эффект при одновременном батохромном сдвиге максимумов полос поглощения характерен при образовании гидросокомплексов Cr(III).

Основной сульфат хрома(III) отличается от “обычного” сульфат хрома(III) повышенной основностью, которая оценивается средним количеством OH^- групп, координированных во внутренней сфере иона хрома [21]. По-видимому, некоторое избыточное количество гидроксид-ионов, высвобождающихся при разряде ионов трехвалентного хрома из электролита ХД, приводит к дополнительному повышению pH_s в приэлектродном слое (по сравнению с электролитами СХ) даже при одном и том же значении pH в объеме раствора. В рамках предложенной концепции о каталитическом действии ионов OH^- на процесс разряда Cr(II) становится ясным обнаруженный эффект ускорения реакции осаждения хрома.

Структура и трибологические характеристики покрытий

С использованием метода малоугловой рентгеновской дифракции [12, 18] нами показано, что исследуемые хром-углеродные покрытия обладают нанокристаллической структурой; в структуре осадка обнаружено наличие областей упорядоченного расположения атомов с размером порядка 3–6 нм.

Одними из важнейших функциональных свойств толстослойных гальванопокрытий на ос-

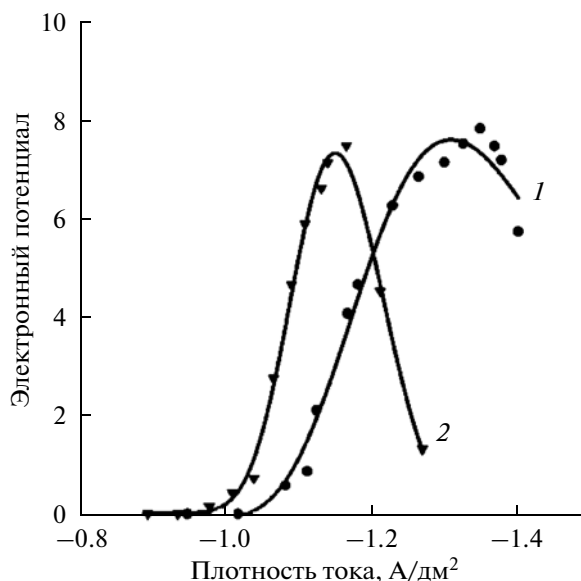


Рис. 2. Парциальные поляризационные кривые для процесса осаждения хрома из электролитов СХ (1) и ХД (2). Температура 35°С.

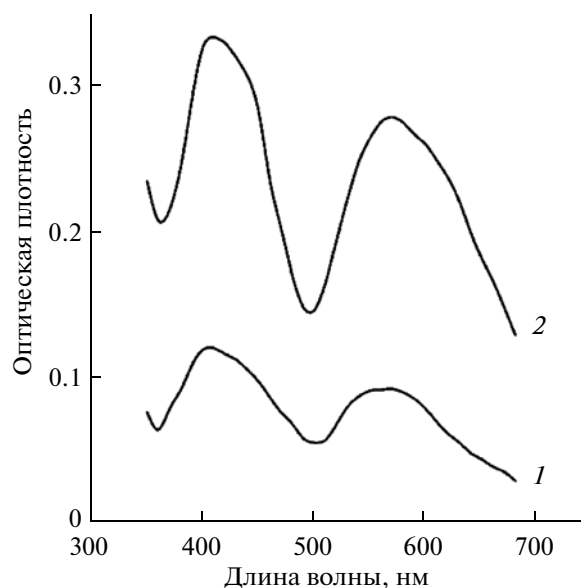


Рис. 3. Спектры поглощения в разбавленных электролитах СХ (1), ХД (2). Концентрация Cr(III) 0.01 М.

нове хрома являются их трибологические характеристики. Осадки Cr-C, получаемые из исследуемых электролитов на основе соединений Cr(III) отличаются от покрытий из стандартного хромовокислого электролита повышенной износостойкостью и меньшим коэффициентом трения (табл. 2), что может быть связано с их нанокристаллической структурой [15]. Отметим, что некоторое снижение износостойкости покрытий при переходе от электролита СХ к ХД, по-видимому, обусловлено различиями в плотности тока их осаждения (см. табл. 2).

Таблица 2. Результаты трибологических испытаний

Электролит и условия электроосаждения	Трибологические характеристики	
	Коэффициент трения	Износ, г/(ч см ²)
Хромовокислый стандартный электролит (2.5 М CrO ₃ , 0.025 М H ₂ SO ₄ ; $i = 35$ А/дм ² ; $t = 50^\circ\text{C}$)	0.17	0.00210
Электролит СХ ($i = 35$ А/дм ² ; $t = 35^\circ\text{C}$)	0.14	0.00083
Электролит ХД ($i = 20$ А/дм ² ; $t = 35^\circ\text{C}$)	0.15	0.00150

ВЫВОДЫ

Использование основного сульфата хрома (хромового дубителя) вместо сульфата хрома в качестве источника ионов Cr(III) в электролите позволяет снизить минимальную плотность тока, при которой начинается осаждение металла и, тем самым, увеличить кроющую способность. Полученные данные могут быть интерпретированы с позиций предложенного ранее механизма электроосаждения хрома, согласно которому электроактивными являются гидроксокомплексы Cr(II). По всей видимости, некоторое дополнительное количество OH⁻ ионов во внутренней сфере комплексов хрома в случае электролитов на основе хромового дубителя способствует ускорению реакции разряда интермедиатов – ионов Cr(II).

Предлагаемый электролит позволяет осаждать высококачественные нанокристаллические покрытия сплавом хром-углерод значительной толщины, отличающиеся от “обычных” хромовых гальваноосадков повышенной износостойкостью и сниженным коэффициентом трения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Edigaryan A.A., Safonov V.A., Lubnin E.N. et al. // *Electrochim. Acta.* 2002. V. 47. P. 2775.
2. Kwon S.C., Kim M., Park S.U. et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2004. V. 183. P. 151.
3. Baral A., Engelken R. // *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. P. C504.
4. Zeng Z., Wang L., Liang A. et al. // *Electrochim. Acta.* 2006. V. 52. P. 1366.
5. Chien C.W., Liu C.L., Chen F.J. et al. // *Electrochim. Acta.* 2012. V. 72. P. 74.
6. Phuong N.V., Kwon S.C., Lee J.Y. et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2012. V. 206. P. 4349.
7. Данилов Ф.И., Проценко В.С., Бутырина Т.Е. и др. // *Защита металлов.* 2006. Т. 42. С. 603. [Danilov F.I., Protsenko V.S., Butyrina T.E. et al. // *Prot. Met.* 2006. V. 42. P. 560].
8. Винокуров Е.Г. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2010. Т. 46. С. 543. [Vinokurov E.G. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2010. V. 46. P. 615].
9. Данилов Ф.И., Проценко В.С., Бутырина Т.Е. и др. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2011. Т. 47. С. 494. [Danilov F.I., Protsenko V.S., Butyrina T.E. et al. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2011. V. 47. P. 598].
10. Данилов Ф.И., Проценко В.С., Гордиенко В.О. и др. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2012. Т. 48. С. 280. [Danilov F.I., Protsenko V.S., Gordiienko V.O. et al. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2012. V. 48. P. 328].
11. Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Danilov F.I., Kwon S.C. // *Met. Finish.* 2011. V. 109. № 4–5. P. 33.
12. Danilov F.I., Protsenko V.S., Gordiienko V.O. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. P. 8048.
13. Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Danilov F.I., Kwon S.C. // *E-J. Chem.* 2011. V. 8. P. 1925.
14. Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Danilov F.I. // *Electrochem. Commun.* 2012. V. 17. P. 85.
15. Protsenko V.S., Danilov F.I., Gordiienko V.O. et al. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. V. 31. P. 281.
16. *Химия и технология кожи и меха* / Под ред. И.П. Страхова. – М.: Легпромбытиздат, 1985. – 496 с.
17. Sreeram K.J., Ramasami T. // *Resources, Conservation and Recycling.* 2003. V. 38. P. 185.
18. Protsenko V.S., Danilov F.I., Gordiienko V.O. et al. // *Thin Solid Films.* 2011. V. 520. P. 380.
19. Данилов Ф.И., Проценко В.С., Гордиенко В.О. и др. / Патент Украины № 57105 /заявл. 19.07.2010, опубл. 10.02.2011, бюл. № 3, 2011 г.
20. Kwon S.-C., Kim M., Lee J.-Y. et al. / US Patent Application No 2012/0024,714 / заявл. 22.07.2011; опубл. 02.02.2012.
21. Dettmer A., Nunes K.G.P., Gutterres M., Marcilio N.R. // *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 176. P. 710.
22. Protsenko V., Danilov F. // *Electrochim. Acta.* 2009. V. 54. P. 5666.
23. Drela I., Szynekarczuk J., Kubicki J. // *J. Appl. Electrochem.* 1989. V. 19. P. 933.
24. Song Y.B., Chin D.-T. // *Electrochim. Acta.* 2002. V. 48. P. 349.
25. Phuong N.V., Kwon S.-C., Lee J.-Y. et al. // *Microchem. J.* 2011. V. 99. P. 7.
26. Данилов Ф.И., Проценко В.С. // *Защита металлов.* 2001. Т. 37. С. 251. [Danilov F.I., Protsenko V.S. // *Prot. Met.* 2001. V. 37. P. 223].
27. Данилов Ф.И., Проценко В.С., Бутырина Т.Е. // *Электрохимия.* 2001. Т. 37. С. 826. [Danilov F.I., Protsenko V.S., Butyrina T.E. // *Russ. J. Electrochem.* 2001. V. 37. P. 704].
28. Проценко В.С., Бутырина Т.Е., Данилов Ф.И. // *Защита металлов.* 2007. Т. 43. С. 429. [Protsenko V.S., Butyrina T.E., Danilov F.I. // *Prot. Met.* 2007. V. 43. P. 398].
29. Бурдыкина Р.И. // Деп. в ОНИИТЭХИМ, Черкассы, № 137-ХП91. 1991. 166 с.
30. Protsenko V.S., Kityk A.A., Danilov F.I. // *J. Electroanal. Chem.* 2011. V. 661. P. 213.