

С. В. Водопьянова, Г. Г. Мингазова, Р. Е. Фомина,
Р. С. Сайфуллин

ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ С ХРОМОМ С НАНОЧАСТИЦАМИ SiO₂.

Ключевые слова: Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) Cr-SiO₂, органическая добавка – КЭК, выход хрома по току, скорость соосаждения, поляризационные кривые восстановления хрома, прочность и пластичность покрытий.

Приводятся результаты исследований по изучению роли органической добавки КЭК на процесс получения покрытий с матрицей их хрома с наночастицами SiO₂. Показано заметное влияние указанной добавки на свойства покрытий.

Key words: Composite electrochemical coatings (CEC) Cr-SiO₂, organic additive - KEK chrome output current, the rate of coprecipitation, the polarization curves of chromium recovery, strength and ductility of coatings.

The results of studies on the role of organic additives on the KEK process of coatings with the matrix of chromium nanoparticles SiO₂. Shows a marked influence of this additive on the properties of the coatings.

Как известно из литературных данных, образованию Cr-КЭП могут препятствовать низкий ВТ металла, бурное выделение водорода на катоде, наличие катодной коллоидной пленки.

В работе [1] отмечается, что введение в электролит органических добавок (ГК, КЭК) приводит к повышению ВТ металла и к ингибирующему действию на процесс восстановления водорода. В работах [2, 3] приводятся результаты исследований по изучению влияния органической добавки КЭК на электроосаждение хрома с частицами Al₂O₃ и TiO₂.

В результате проведенных ранее экспериментов было выявлено, что оптимальными условиями электроосаждения являются плотность тока $i_k = 30 \text{ А/дм}^2$ и время осаждения покрытия $t = 1$ час. Покрытия получали из электролита с ДФ SiO₂, с концентрацией ДФ – 20, 40, 60 г/дм³ и с органической добавкой КЭК с концентрацией 3 г/дм³, как при раздельном, так и совместном введении их в электролит. При данных условиях осаждения хрома получаются качественными.

В табл. 1 приведены свойства хромовых покрытий, полученных из электролитов-суспензий. Из табл. видно, что с повышением концентрации частиц ДФ ВТ (η , %) увеличивается, в сравнении с контрольным покрытием. Однако, при концентрации аэросила 60 г/л в электролите-суспензии, ВТ снижается. Максимальное значение ВТ – 14,89 %, что соответствует покрытиям, полученным из электролита-суспензии с концентрацией SiO₂ 40 г/л.

Присутствие органической добавки КЭК неоднозначно влияет на ВТ хрома. Значения ВТ снижаются у покрытий, полученных в присутствии КЭК. Однако, у покрытий, полученных из электролитов-суспензий с КЭК и ДФ с концентрацией SiO₂ 60 г/л наблюдается повышение значения ВТ которое составляет 13,91%, что на 3,72% больше, в сравнении с контрольным покрытием.

Было обнаружено, что введение КЭК улучшает внешний вид покрытий: матовая поверхность, характерная для Cr-SiO₂, приобретает

блеск, зеркальность. Это объясняется тем, что добавка КЭК, адсорбируясь на поверхности катода, образует за счет образования поверхностных комплексов более прочный адсорбционный слой, который ингибирует процесс химического окисления поверхности катода. Эти процессы приводят к тому, что свойства образующейся катодной пленки отличаются от катодной пленки в стандартных ЭЛ хромирования. Это и определяет качество конечного продукта Cr-КЭП. С другой стороны, увеличение ВТ может быть следствием уменьшения в присутствии добавки КЭК катодной пленки, которая является барьером для включения частиц.

Таблица 1 – Свойства хромовых покрытий в зависимости от состава электролита

Состав электролита	η , %	δ , мкм	v , мкм/с
СЭ	13,4	18,0	0,28
СЭ + 20 г/л SiO ₂	13,8	18,6	0,29
СЭ + 40 г/л SiO ₂	14,8	20,0	0,31
СЭ + 60 г/л SiO ₂	13,1	17,7	0,27
СЭ + КЭК	13,3	17,9	0,28
СЭ + КЭК + SiO ₂ 20 г/л	13,5	18,2	0,28
СЭ + КЭК + SiO ₂ 40 г/л	13,35	17,99	0,28
СЭ + КЭК + SiO ₂ 60 г/л	13,91	18,74	0,29

Скорость осаждения хрома в присутствии добавки КЭК мало изменяется в сравнении с СЭ. Как это отмечалось выше, ДФ благоприятствует осаждению хрома, происходит увеличение значений скорости осаждения (v , мкм/с). Согласно рисунку 23, лишь в одном случае, а именно, содержание SiO₂ 60 г/л и добавки КЭК наблюдается увеличение скорости осаждения. Это согласуется и с данными по определению ВТ.

Известно [4], что характерная поляризационная кривая, отражающая процесс восстановления хромовой кислоты имеет три ветви, соответствующие: 1 – процессу неполного восстановления $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$; 2 – процессу формирования катодной пленки; 3 – одновременному протеканию трех электрохимических процессов: $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$, $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr}$, $\text{H}^+ \rightarrow 1/2 \text{H}_2$. Каждая ветвь определяет скорость и характер протекающих катодных реакций.

Таблица 2 – Скорость реакции восстановления хрома при $t=50^\circ\text{C}$

Состав эл-та	$\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$				$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^0$	
	1 ветвь		2 ветвь		I, mA	E, mB
	I, mA	E, mB	I, mA	E, mB		
СЭ	-14,5	-300,2	-29,5	-666,9	-5,7	-993,5
СЭ + КЭК	-16,0	-276,6	-24,7	-623,5	-5,0	-977,8
СЭ + КЭК + SiO_2 20 г/л	-16,9	-275,3	-31,4	-628,2	-6,7	-980,2
СЭ + КЭК + SiO_2 40 г/л	-15,2	-345,2	-25,9	-693,4	-5,7	-1044
СЭ + КЭК + SiO_2 60 г/л	-12,9	-296,6	-28,5	-644,6	-6,9	-1016

Из табл. 2 видно, что в присутствии наночастиц изменяется процесс восстановления хрома, как в областях первой ветви, так и второй ветви. Наличие в электролите аэросила изменяет свойства прикатодной пленки и скорость восстановления ионов $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$.

Представленные результаты можно объяснить влиянием нанометрового размера частиц. При описании действия различных добавок на процесс восстановления хрома многие авторы связывают это с частичным растворением их в компонентах электролита [5, 6].

Возможно, действие наночастиц аэросила на электровосстановление хрома связано с химической адсорбцией компонентов электролита на частицах и образованием коллоидных растворов при их высоких концентрациях в электролите-суспензии.

Известно, что пассивность хрома (и других металлов) объясняется образованием на поверхности металла тончайшего, но очень плотного слоя химически малоактивного оксида, препятствующего взаимодействию металла с

кислотой. Пассивность нарушается, как только эта пленка будет повреждена в каком-либо месте. Явление пассивации можно приостановить с помощью вибрации, ультразвука и просто очистки поверхности металла. В активном состоянии хром переходит в раствор в виде двухвалентных ионов. Пассивность хрома объясняется присутствием на его поверхности защитного оксида трехвалентного хрома. Восстановление этого оксида до двухвалентного приводит к катодной активации хрома, а окисление до шестивалентного – к анодной активации его.

На рис. 1 изображены анодные кривые хромовых осадков, полученных из электролитов различного состава. Данный рисунок позволяет рассмотреть процесс образования пассивных пленок хрома.

Оценка способности хромовых покрытий к переходу в пассивное состояние и устойчивости их в пассивном состоянии проводится анализом анодных поляризационных кривых, полученных анодной поляризацией хромовых покрытий в 3% растворе NaCl . Толщина покрытий 20 мкм, плотность тока 30 А/дм².

Согласно рис. 1, состав электролитов незначительно влияет на пассивацию покрытий. На кривых не наблюдается участка, отвечающего потенциалам активного растворения металла.

Незначительные изменения заметны у образцов, полученных из электролита следующего состава: СЭ+КЭК+20 г/л SiO_2 . А именно, наблюдается незначительное ухудшение пассивационных свойств покрытия. Это также было заметно в ходе снятия кривых – бурное выделение пузырьков водорода и изменение цвета раствора.

При снятии кривых независимо от концентрации аэросила наблюдалось резкое повышение тока в области потенциалов 900–1000 мВ, при этом наблюдалось изменение цвета раствора от бесцветного до желтого.

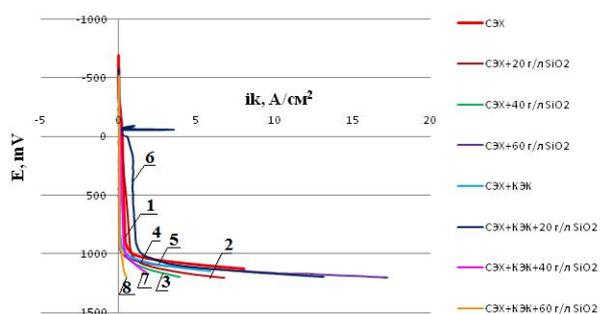


Рис. 1 – Анодные потенциодинамические кривые хромовых покрытий в 3% растворе NaCl : 1 – СЭ; 2 – СЭ+20 г/л; 3 – СЭ+40 г/л SiO_2 ; 4 – СЭ+60 г/л SiO_2 ; 5 – СЭ+КЭК; 6 – СЭ+КЭК+20 г/л SiO_2 ; 7 – СЭ+КЭК+40 г/л SiO_2 ; 8 – СЭ+КЭК+60 г/л SiO_2

Из эксплуатационных характеристик изучались прочность (ПР, ГПа) и пластичность (ПЛ, %). Перед исследованием образцов, производилась их термообработка при температуре 200 °С до

установления постоянной массы образцов. Результаты испытаний представлены на рис. 2-4.

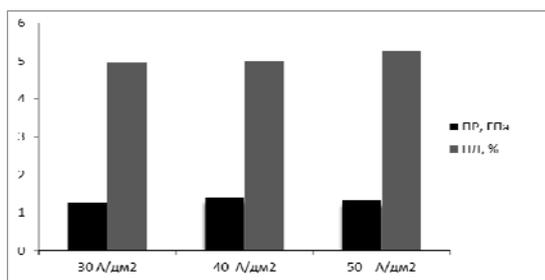


Рис. 2 – Свойства хромовых покрытий, полученных из стандартного электролита хромирования в зависимости от плотности тока

Из рисунка 2 видно, что изменение катодной плотности тока осаждения незначительно сказывается на пластичности и прочностью, они практически не изменяются.

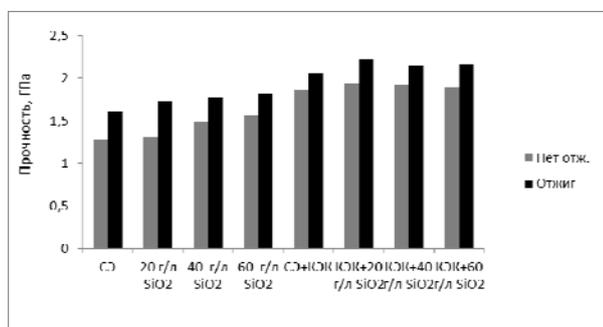


Рис. 3 – Прочность хромовых покрытий в зависимости от состава электролита

Из рис. 3 видно, что термообработка для всех покрытий, независимо от условий получения, а именно состава электролита, приводит к повышению прочности. Это связано с тем, что при данной температуре происходит обезводоразивание покрытий, что приводит также к изменениям морфологии, структуры хромовых осадков, что положительно сказывается на прочностных свойствах покрытий.

При осаждении хромовых покрытий из ЭС с органической добавкой, наблюдается увеличение прочности, как для отожженных, так и неотожженных образцов, что связано с влиянием КЭК на структуру осадка. Т.к. в присутствии органической добавки хромовые покрытия приобретают зеркальность, что говорит о мелкозернистой структуре и уменьшении сетки трещин.

Наибольшие значения прочности характерны для отожженных образцов и составляют 2,22 и 2,17 ГПа у покрытий, полученных из ЭС при совместном присутствии в нем аэросила с концентрацией 20 и 60 г/л органической добавки. В результате использования КЭК прочность образцов повышается на 20-46 % для неотожженных покрытий, и на 19-28 % для отожженных.

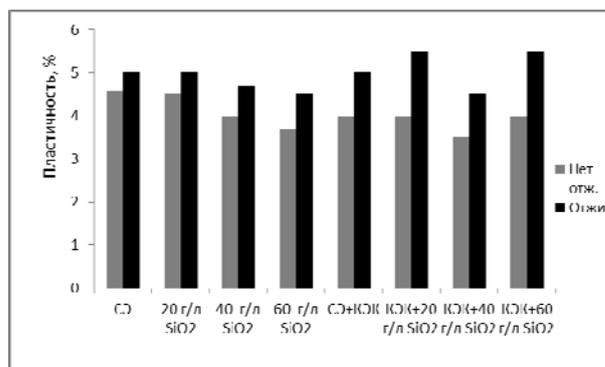


Рис. 4 – Пластичность хромовых покрытий в зависимости от состава электролита

Преимущественно наблюдается повышение пластичности неотожженных покрытий при модифицировании ЭС органической добавкой до 10% (рис. 4). Следует отметить, что отжиг образцов, полученных из ЭС с добавкой КЭК приводит к значительному снижению пластичности 28-37%, тогда как у хромовых осадков, полученных из ЭС без органической добавки снижение данного показателя не столь значительно и составляет 8,7-21,6%.

Наибольшей пластичностью обладают неотожженные покрытия, полученные из ЭС с органической добавкой с концентрацией SiO₂ 20 и 40 г/л и составляет 5,5 %.

Экспериментальная часть

С целью получения Cr-КЭП с включениями ДФ SiO₂ использовали электролит состава, г/дм³ – CrO₃ 250, H₂SO₄ 2,5. Физико-химические свойства SiO₂: рыхлый голубовато-белый порошок, насыпная плотность 120-140 г/дм³, частицы имеют сферическую форму, удельная поверхность 150-200 м²/г. В качестве органической добавки в стандартный хромовый электролит использовали КЭК (продукт нефтепереработки). При этом шлам (КЭК) имеет следующий состав, мас. %: минеральное масло 85-90; оксид цинка 8-5; оксид алюминия 5-4; оксид магния 2-1. А входящее в него минеральное масло содержит, мас. %: алкилбензолы 81-85; нафталины 1-4; фенантрены 3-4; инданы 1-4; мононафталины 2-5.

Толщину покрытий (δ) определяли гравиметрическим методом в соответствии с ГОСТ 9.302-88.

Выход металла по току (ВТ) рассчитывали по закону Фарадея.

Скорость осаждения определяли по следующей формуле: $V_{ос} = \frac{\delta}{\tau}$; где δ – толщина, мкм; τ – время, сек.

Поляризационные кривые снимались, начиная со стационарных значений потенциалов, в потенциодинамическом режиме. Скорость развертки потенциалов на потенциостате 2 мВ/с. Измерения проводились в электрохимической ячейке, марки ЯСЭ-1 при температурах 25 и 50 °С. В качестве рабочего электрода использовали платиновый электрод площадью 0,8·10⁻⁴ дм²,

электрод сравнения – хлорсеребряный с потенциалом 240 мВ и вспомогательным электродом является платиновый электрод площадью $S=5 \cdot 10^{-3}$ дм². Полученные результаты выводились на компьютер и обрабатывались с помощью программы EXCEL. Работа проводилась на приборе потенциостат – гальваностат ИРС-2000.

Определение скорости коррозии проводили методом снятия катодных и анодных кривых. Снимали поляризационные кривые при ступенчатом изменении потенциалов через 5 мВ в анодную и катодную область. Для снятия кривых использовали потенциостат, измерения производились в прижимной трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовали стальную подложку с хромовым покрытием, электрод сравнения – точечный платиновый электрод, вспомогательный хлорсеребряный электрод с потенциалом – 240 мВ. Скорость разветрки потенциала 1 мВ/с.

Прочность (временное сопротивление) определяется в соответствии с ГОСТ 1497-84. Испытание проводится на универсальной испытательной машине Amsler 10t.

Пластичность (относительное удлинение) определяется также в соответствии с ГОСТ 1497-84.

Испытание проводится на универсальной испытательной машине Amsler 10t.

Литература

1. Фомичев В. Т. Электроосаждение хрома из электролитов, содержащих органические добавки: автореф. дис. док. техн. наук / В. Т. Фомичев. – Новочеркасск, 1997. – 34 с.
2. Водопьянова С.В. Влияние органической добавки на процесс хромирования с наночастицами Al₂O₃ /С.В. Водопьянова, Г.Г. Мингазова, Р.Е. Фомина // Вестник Казанского технологического университета, Казань, КГТУ. –N 11. –2011. С.156–159.
3. Гафурова Д.Ф. Роль органических добавок в образовании покрытий с матрицей из хрома /Д.Ф. Гафурова, С.В. Водопьянова // Сб. материалов Всеросс. конф-ции с элементами научн. школы для молодежи “Не-органические соединения и функциональные материалы”, 6–8 октября 2010 г. –Казань, КГТУ, с. 67.
4. Ваграмян А.Т. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. / А.Т. Ваграмян, М.А. Жамагорянц –М.: Наука. 1969. –198 С.
5. Ващенко С.В. Особенности электрокристаллизации хрома совместно с молибденом. / С.В.Ващенко, Ю.В.Макарычев, Б.У. Аджиев, З.А.Соловьева //Электрохимия. –1987. – Т. 23. N5. – С.673 – 676.
6. Шлугер М.А. О влиянии вананат-иона на процесс электроосаждения сплава хром–молибден. / М.А. Шлугер, В.И. Игнатъев, Л.Д. Ток, Т.Б. Кожокина // Ж. Прикладной химии, –1979. –Т.52. N5. –С.1116–1118.

© С. В. Водопьянова – канд. хим. наук, доц. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ, rsaif@kstu.ru;
Г. Г. Мингазова – канд. хим. наук, доц. той же кафедры; Р. Е. Фомина – канд. хим. наук, доц. той же кафедры;
Р. С. Сайфуллин – д-р хим. наук, доц. той же кафедры, rsaif@kstu.ru.