

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

ГОРДІЄНКО Віктор Олегович

УДК 554.6.018.2:669.268

**ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ХРОМ-КАРБОНОВИХ
ПОКРИТТІВ З РОЗЧИНІВ СОЛЕЙ ХРОМУ(III)**

05.17.03 – технічна електрохімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дніпропетровськ – 2012

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор,
Данилов Фелікс Йосипович
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
завідувач кафедри фізичної хімії

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор,
Ведь Марина Віталіївна
НТУ «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри
загальної та неорганічної хімії

доктор технічних наук, професор,
Нефедов Володимир Георгійович
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
завідувач кафедри технічної електрохімії

Захист відбудеться «25» травня 2012 р. о 10 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.01 при ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8, ауд. 220

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет». (м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8)

Автореферат розісланий «20» квітня 2012 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради, канд. хім. наук

В.С. Проценко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Електроосадження покриттів на основі хрому широко використовується в сучасній промисловості з метою надання поверхні виробів особливих функціональних властивостей (мікротвердість, зносостійкість, корозійна стійкість, відбивна здатність та ін.). Традиційні технології хромування засновані на використанні висококонцентрованих розчинів надзвичайно токсичних сполук Cr(VI), тому актуальною є задача розробки екологічно безпечних і високоефективних процесів осадження хромових покриттів із розчинів солей Cr(III). Однак проблема отримання високоякісних покриттів значної товщини (кілька десятків мікрметрів і більше) із задовільними експлуатаційними характеристиками до цього часу не вирішена.

Ефективним способом вдосконалення процесів отримання гальванічних покриттів з розчинів солей Cr(III) є електроосадження сплавів на основі хрому з нанокристалічною структурою, наприклад, осадження сплаву хром-карбон з електролітів з різними органічними добавками.

Проте в літературі практично відсутні систематичні дані про закономірності електроосадження сплаву Cr-C з водних розчинів солей тривалентного хрому, а також про вплив різних факторів на структуру і властивості гальванічних осадів. Тому виявлення закономірностей нанесення товстошарових покриттів сплавом хром-карбон з електроліту на основі комплексних сполук тривалентного хрому, визначення механізму їх утворення, а також встановлення можливості цілеспрямованого впливу на структуру, фізико-хімічні та механіко-експлуатаційні характеристики одержуваних осадів є актуальним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізичної хімії та НДІ ГХ ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» в рамках завдань держбюджетної науково-дослідної роботи Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України. "Електрохімічний синтез наноструктурних матеріалів в системах з метансульфонатними електролітами, що містять добавки ПАР" №0109U001259 (2009-2011).

Дана робота була складовою частиною науково-дослідного проекту GL2009-5 "Application of Nano-crystalline Trivalent Cr Electroplating for Industrial Use" (2009-2010), який проводився в рамках програми Кореїсько-Євразійського міжнародного технологічного співробітництва в області компонентів і матеріалів за підтримки Міністерства економіки знання Республіки Корея.

Мета і завдання роботи. Мета роботи полягала в розробці наукових основ сучасної високоінтенсивної екологічно безпечної технології одержання товстошарових нанокристалічних покриттів сплавом хром-карбон із електролітів на основі солей Cr(III).

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

виявити кінетичні особливості спільного осадження хрому і карбону та запропонувати механізм утворення сплаву;

встановити вплив концентрації основних компонентів електроліту та режиму електролізу на вихід за струмом і швидкість електроосадження, а також на структуру, склад і властивості сплаву хром-карбон, який одержується з електроліту на основі сполук тривалентного хрому з органічними добавками;

визначити склади електролітів та умови електролізу, що дозволяють отримувати високоякісні товстошарові нанокристалічні покриття хром-карбоним сплавом із заданими експлуатаційними характеристиками.

Об'єкт дослідження електролітичне нанесення покриттів сплавами хрому з електролітів на основі солей Cr(III).

Предмет дослідження закономірності електроосадження і властивості нанокристалічного сплаву хром-карбон, який одержано з електролітів на основі солей Cr(III) у присутності органічних компонентів.

Методи дослідження:

вольтамперометрія і гравіметрія (для встановлення кінетичних закономірностей електроосадження сплавів на основі хрому);

фотоколориметрія і потенціометрія (для аналізу складу електролітів);

рентгенофотоелектронна спектроскопія, спектроскопія жевріючого розряду з безперервним іонним травленням поверхні (для аналізу складу сплаву і хімічного стану елементів в осаджених покриттях);

рентгенофазовий аналіз, метод малокутової рентгенівської дифракції, вимірювання мікротвердості покриттів, триботехнічні вимірювання, оптична та скануюча електронна мікроскопія (для оцінювання властивостей, структури і морфології покриттів).

Наукова новизна одержаних результатів. У роботі вперше отримано комплекс систематичних експериментальних даних щодо впливу різних чинників на електроосадження сплаву хром-карбон з електроліту на основі тривалентного хрому з добавками карбаміду і мурашиної кислоти, що дозволив встановити:

новий механізм утворення сплаву хром-карбон, згідно з яким реакція осадження хрому нав'язує свої кінетичні закономірності процесу співосадження Карбону у сплав, при цьому включення Карбону в осад здійснюється за механізмом хімічної взаємодії високоактивних ад-атомів хрому з адсорбованими органічними частинками;

можливість отримання високоякісних нанокристалічних хром-карбоним покриттів (із вмістом карбону ~10%) з товщиною кілька сотень мікрметрів і заданим розміром нанокристалітів (3÷5 нм) з розчинів солей тривалентного хрому в присутності карбаміду і мурашиної кислоти;

явище унікального збільшення виходу за струмом сплаву хром-карбон (до 70%) при введенні в водний електроліт на основі сполук Cr(III) добавок флуорид- і тетрафлуорборат-іонів, пов'язаний з каталітичною дією останніх;

екстремальний характер залежності мікротвердості сплаву хром-карбон від шпаруватості імпульсів струму, в результаті чого спостерігається істотне підвищення мікротвердості покриттів (в ~1,5 рази) при осажденні на імпульсному струмі (за тривалості імпульсу і паузи 1 с) у порівнянні з покриттями, які одержані за стаціонарного електролізу.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані експериментальні результати щодо впливу складу електроліту та режиму електролізу на вихід за струмом, швидкість осадження, а також на склад і властивості утворюваних покриттів є засадою нових екологічно безпечних високоінтенсивних технологій нанесення товстошарових (кілька сотень мікрметрів) нанокристалічних покриттів на основі хрому з прогнозованими властивостями.

Запропонована нова технологія електроосадження сплаву Cr-C з використанням електроліту, що містить основний сульфат тривалентного хрому (хромовий дубитель), який дозволяє помітно збільшити покривну здатність електроліту (у порівнянні з відомими прототипами) і одержувати товстошарові нанокристалічні покриття сплавом хром-карбон з вмістом карбону ~10% (мас.), виходом за струмом 36% і швидкістю осадження ~0,7 мкм/хв (при густині струму 20 А/дм²). Електроліт захищений патентом України на корисну модель №57105.

Особистий внесок автора. Аналіз літературних даних, виконання експериментальних досліджень, обробка отриманих даних виконані автором. Постановка завдань дослідження та обговорення результатів здійснені спільно з науковим керівником д.х.н., професором Ф.Й. Даниловим і к.х.н., доц. В.С. Проценком.

Автор висловлює подяку к.ф.-м.н. Баскевичу О.С. за виконання рентгенофазового аналізу та дослідження структури покриттів методом малокутової рентгенівської дифракції; к.т.н. Артемчуку В.В. за допомогу в здійсненні триботехнічних випробувань; к.т.н. Корнію С. за отримання зображень СЕМ.

Апробація результатів роботи. Результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на IV, V Міжнародних науково-технічних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених "Хімія и Сучасні технології" (Дніпропетровськ 2009, 2011); Міжнародній конференції «Прикладна фізична хімія і нанохімія» (Судак, 2009); VII Регіональній конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Дніпропетровськ, 2010); VIII Всеукраїнській Конференції молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії (Харків, 2010); п'ятій Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (Донецьк, 2011); Технологія-2011 (Северодонецьк, 2011); VI Українському з'їзді з електрохімії (Дніпропетровськ, 2011).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи викладені в наступних роботах: 9 статтях у спеціалізованих наукових журналах, 1 патенті України на корисну модель і 8 тезах доповідей міжнародних і регіональних наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаної літератури і додатків. Загальний обсяг роботи становить 144 сторінки. Робота містить 40 рисунків і 10 таблиць. Список використаної літератури складає 161 найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, наведено наукову новизну і практичну цінність роботи.

У **першому розділі** наведено огляд наукових праць за темою дисертації. Виконано аналіз робіт, присвячених закономірностям впливу складу електроліту та режиму електролізу на властивості гальваноосадів на основі хрому з електролітів різних типів, причинам утворення нанокристалічної або аморфної структури покриттів. Всесторонньо розглянута кінетика та механізм електроосадження хрому з розчинів його тривалентних солей. У завершальній частині літературного огляду сформульовано постановку завдання дослідження.

У **другому розділі** наведено опис матеріалів, методик досліджень і вимірювальної апаратури.

При осажденні покриттів у гальваностатичному режимі в якості катода використовували мідну, сталеву або золоту пластинку, а в якості анодів Ti/Pt або Ti/MnO₂ без розділення катодного та анодного просторів.

Вольтамперні дослідження виконано за допомогою потенціостатів Potentiostat/GalvanostatReference 3000 (Gamry Instruments, Inc.) з використанням відповідного програмного забезпечення, а також ПИ-50-1.1 в комплекті з програматором ПР-8. Для отримання вольтамперограм застосовано скляну триелектродну комірку (термостатування за допомогою термостата VEBMLW). Робочим електродом була золота пластинка ($S = 0,384 \text{ см}^2$), вставлена у тефлонову касету. В якості допоміжного електрода використовували Ti/MnO₂. Електродом порівняння був насичений хлоридсрібний.

Для визначення концентрації іонів Cr(III) в електроліті використано фотоколориметричний метод аналізу (фотоколориметр КФК-2-УХЛ-4.2), заснований на утворенні забарвлених трилонатних комплексів (світлофільтр 540 нм).

Для визначення складу електроосажденного сплаву Cr-C застосовані: метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) з використанням монохроматичного Al-K_α – випромінювання (спектрометр ESCALAB 250, VGScientific); метод спектроскопії жевріючого разряду (GDS) (спектрометр JY 10000 RF, JobinYvon); а також фотоколориметричний метод аналізу.

Морфологію поверхні гальваноосадів досліджено за допомогою сканувального електронного мікроскопа (EVO 40XVP).

Рентгенофазовий аналіз було виконано з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 в монохроматизованному Cu-K_α, Co-K_α та Mo-K_α випромінюванні.

Метод малокутової рентгенівської дифракції реалізовано за допомогою приставки-камери КРМ-1 до дифрактометра ДРОН-3 за умов використання монохроматизованого Cu-K_α випромінювання.

Диференціальний термічний аналіз зразків виконано з використанням дериватографа Q-1500 в інертній атмосфері аргону при швидкості нагріву 10 К/хв. В якості еталонного зразка використано порошок Al_2O_3 .

Адгезію покриттів до основи оцінено методом згинання згідно з ГОСТ 9.302-88.

Мікротвердість покриттів виміряна за допомогою приладу ПМТ-3 при навантаженні 100 г та товщині покриттів не менше 20 мкм.

Триботехнічні властивості покриттів досліджено за допомогою машини тертя СМЦ-2. Коефіцієнт тертя та питоме зношення визначали в середовищі без мастила та з дизельним мастилом М14 за допомогою схеми диск-колодка.

Покрівельну здатність електролітів оцінено за допомогою стандартної комірки Хула по довжині покритої сплавом ділянки катода.

Третій розділ присвячено висвітленню результатів дослідження кінетики електродних процесів при електроосадженні сплаву Cr-C з розчинів на основі сполук тривалентного хрому та обговоренню механізму утворення хром-карбонівих покриттів.

Гальванічні покриття, що отримують з електролітів, компонентами яких, окрім сполук Cr(III), є карбамід і мурашина кислота, вміщують значну кількість Карбону. Останній, як видно з рис.1, рівномірно розподілений по товщині покриття. Наявність піка C1s, що відповідає енергії зв'язку електронів 282,7 eV, на XPS спектрах досліджуваних осадів свідчить про те, що Карбон у гальванічному осаді знаходиться в карбідній формі. Особливий характер хімічного зв'язку в карбідах хрому дозволяє припустити, що ступені окиснення компонентів сплаву близькі до нуля. Таким чином, імовірний перехід Карбону в сплав відбувається в результаті відновлювальної деструкції органічних компонентів електролітів.

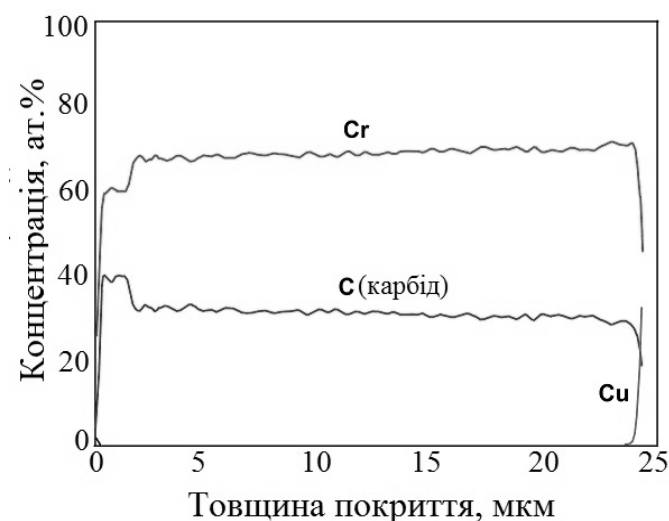


Рис. 1. Склад хром-карбонівих покриттів (метод XPS)

Зазначимо, що при електроосадженні сплаву Cr-C, окрім відновлення Карбону, відбуваються також такі парціальні електродні процеси: неповне електровідновлення Cr(III) до Cr(II), утворення металічного хрому при розряді інтермедіатів – іонів Cr(II) та виділення водню. Слід зауважити, що кінетика і механізм перерахованих електрохімічних процесів неодноразово обговорювалися в літературі, а відомості про кінетику і механізм переходу Карбону в сплав практично відсутні.

У серії експериментів було встановлено (рис. 2), що вміст Карбону в осаді за інших постійних умов практично не залежить від концентрації мурашиної кислоти в електроліті, але лінійно зростає при підвищенні концентрації $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ до 0,5 М.

Подальше збільшення кількості карбаміду в розчині не призводить до помітної зміни вмісту карбону в гальванопокритті.

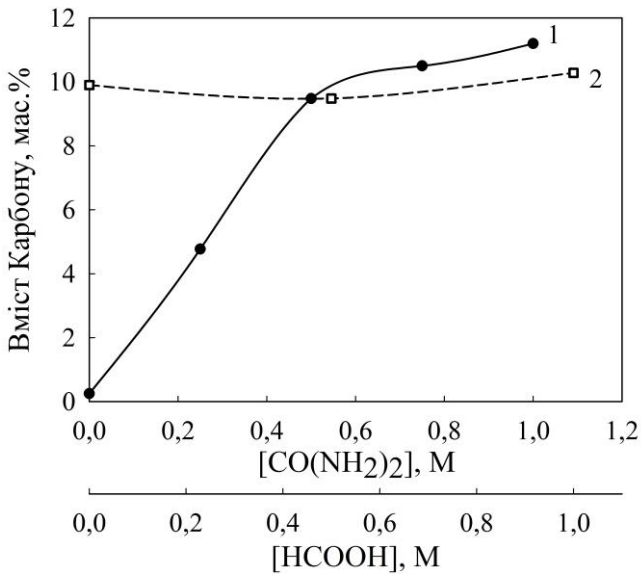


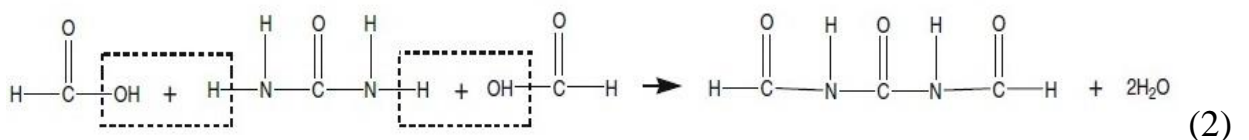
Рис. 2. Залежність вмісту Карбону (1) від концентрації CO(NH₂)₂ (при сталій концентрації мурашиної кислоти 0,5 М), (2) від концентрації HCOOH (при сталій концентрації карбаміду 0,5 М). Склад електроліту (моль/дм³): 0,5 Cr₂(SO₄)₃·6H₂O, 0,3 Na₂SO₄, 0,5 H₃BO₃, 0,15 Al₂(SO₄)₃·18H₂O і 0,1 г/дм³ додецилсульфату натрію. (густина струму 35 А/дм², рН 1,5, температура 308 К)

На підставі отриманих даних можна було б припустити, що основним реагентом в процесі співосадження карбону в сплав є карбамід і відповідна реакційна схема електрохімічного відновлення мала б вигляд $C(IV) + 4e^- \rightarrow C(0)$. Однак аналіз експериментальних даних показав, що припущення про протікання такої чотириелектронної бруто-реакції суперечить вимогам матеріального балансу:

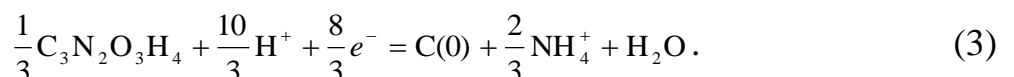
$$\frac{i_1}{F} = v + \frac{i_2}{2F}, \quad (1)$$

де v – потік іонів Cr(II) з приелектродного шару в об'єм розчину; i_1 і i_2 – парціальні густини струмів процесів неповного електровідновлення Cr(III) до Cr(II) та утворення металічного хрому при розряді інтермедіатів – іонів Cr(II), відповідно.

Таким чином, карбамід, напевне, не є єдиним джерелом карбону у сплаві, і активний вихідний органічний реагент має інший склад. Дійсно, з літературних джерел відомо, що в електроліті, який містить одночасно мурашину кислоту і карбамід, можливе утворення так званого "вторинного" ліганду, що формується при хімічній взаємодії компонентів, в результаті якої вільні молекули CO(NH₂)₂ в електроліті практично відсутні:



Новоутворена частинка з бруто-формулою C₃N₂O₃H₄ здатна безпосередньо зв'язуватися в комплекси з іонами тривалентного і двовалентного хрому. В цьому випадку співосадження карбону з хромом може відбуватися в результаті наступної катодної реакції:



Підкреслимо, що запис рівняння (3) ґрунтується на припущенні про те, що в ліганді $C_3N_2O_3H_4$ повному розряду (до $C(0)$) піддаються всі три атоми Карбону (які "походять" як з молекул мурашиної кислоти, так і з молекули карбаміду).

Розрахунок парціальних складових загального катодного струму з використанням реакційної схеми (3) показує, що умови матеріального і електричного балансів в цьому випадку повністю виконуються.

Однак, запропонована реакційна схема (3) не дозволяє пояснити весь комплекс отриманих експериментальних даних. Так, встановлено, що вміст карбону в покритті практично не залежить від вмісту флуорид-іонів в електроліті, температури, тривалості електролізу і несуттєво зростає при зниженні густини струму і зростанні рН.

Слід зауважити, що при зміні густини струму, температури, рН, введенні флуорид-іонів спостерігається симбатна зміна швидкостей осадження хрому і Карбону в осад (рис. 3).

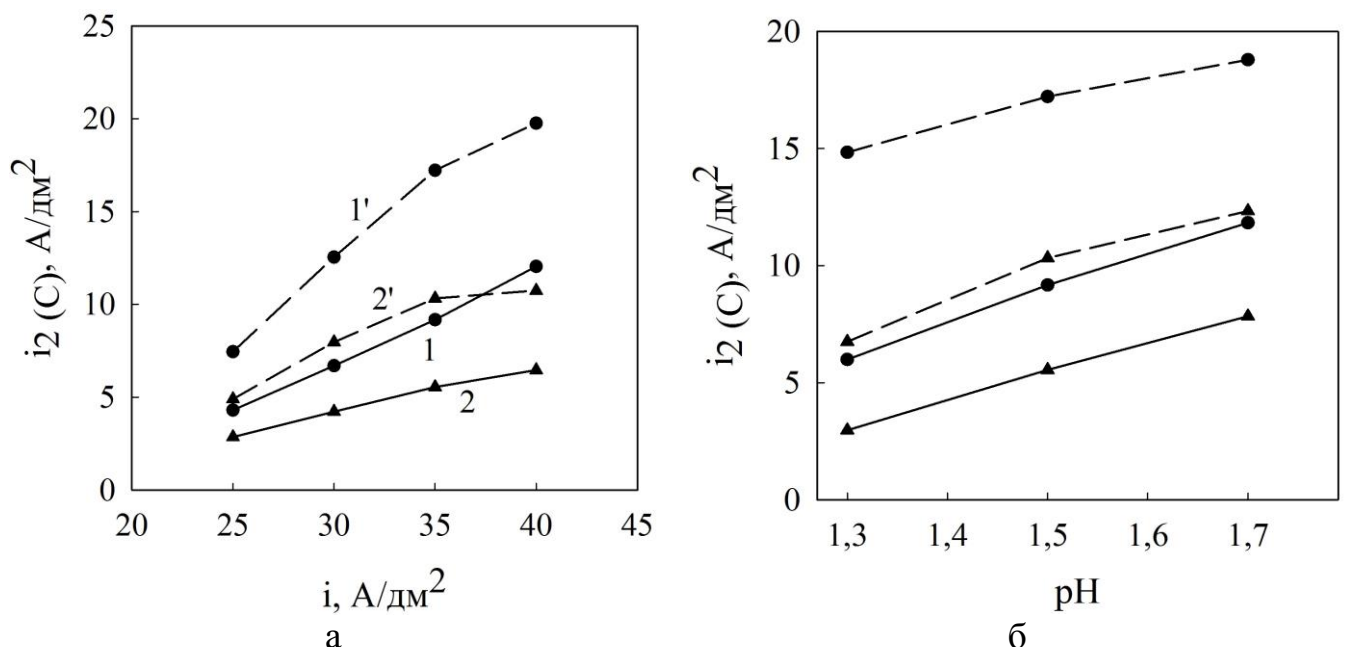


Рис. 3. Залежність парціальних густин струму осадження хрому (1, 1') і карбону (2, 2') від сумарної густини струму (а) та рН (б).
Склад електролітів (моль/дм³): 0,5 $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$, 0,5 $CO(NH_2)_2$, 0,5 $HCOOH$, 0,15 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, 0,3 Na_2SO_4 , 0,5 H_3BO_3 і 0,1 г/дм³ додецилсульфату натрію;
(1') і (2') – електроліти додатково містять 0,4 М NaF.
Густина струму 35 А/дм², температура 308 К, рН 1,5 (якщо не вказано окремо)

Привертає увагу та обставина, що хоча при зміні електродного потенціалу кінетика осадження хрому зазнає істотних змін і відповідні парціальні поляризаційні криві мають досить складний вигляд (рис. 4а), але співвідношення мольних часток хрому і карбону в осаді при цьому практично не змінюється (рис. 4б).

На основі аналізу наведених результатів можна зробити висновок про те, що швидкість реакції осадження карбону в сплав визначається швидкістю осадження

металічного хрому. Іншими словами, електрохімічний процес осадження хрому нав'язує свої кінетичні закономірності процесу включення карбону в осад.

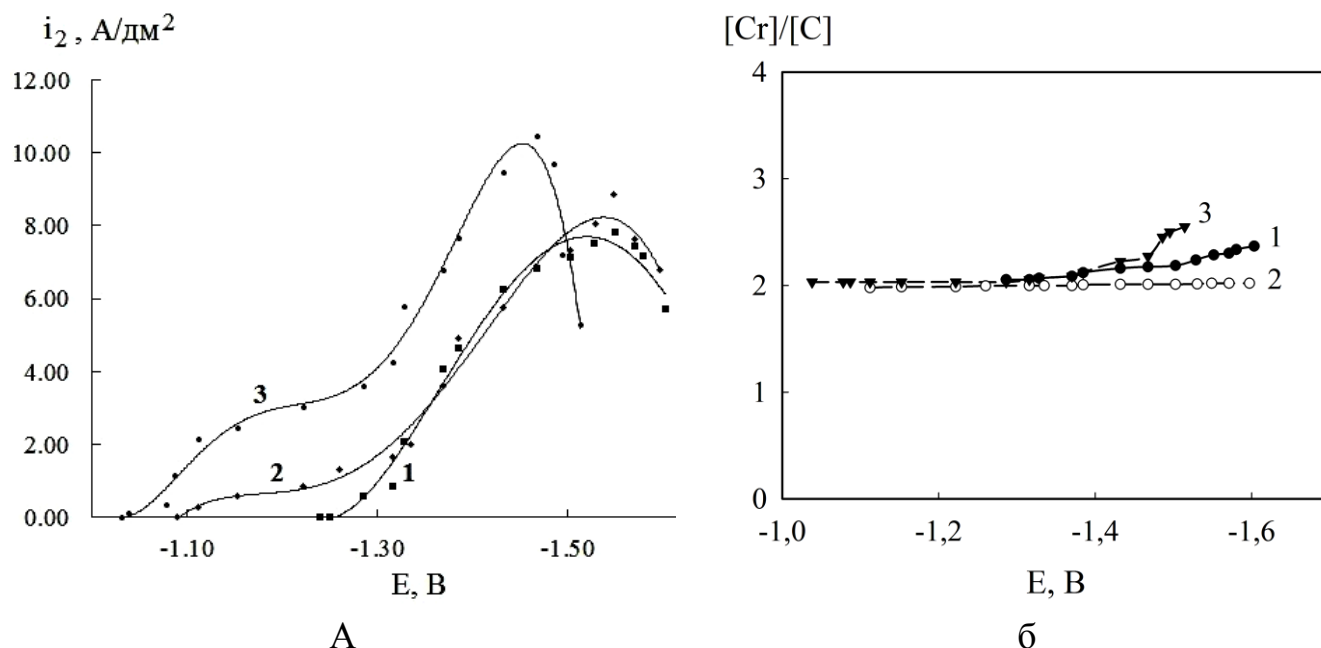
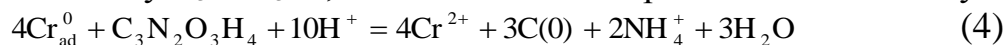


Рис. 4. Парціальні поляризаційні криві осадження хрому (а) і співвідношення мольних часток хрому і карбону в осаді в залежності від електродного потенціалу (б).

Склад електролітів (моль/дм³): 0,5 Cr₂(SO₄)₃·6H₂O, 0,5 CO(NH₂)₂, 0,5 HCOOH, 0,15 Al₂(SO₄)₃·18H₂O, 0,3 Na₂SO₄, 0,5 H₃BO₃ і 0,1 г/дм³ додецилсульфату натрію; (3) – електроліт додатково містить 0,4 М NaF. рН 1,5 (1) і (3); 1,7 (2); температура 308 К

На наш погляд, пояснення цьому явищу можна дати, якщо припустити, що реакція деструкції органічних сполук, що приводить до включення карбону в сплав Cr-C, не є безпосередньо електрохімічною стадією. Напевне, утворення карбону при формуванні хром-карбонного осаду може відбуватись в результаті того, що частка активних ад-атомів хрому, що утворилися в результаті розряду іонів Cr(II), *хімічно* взаємодіє з карбоном, що міститься в адсорбованій на поверхні катода частинці «вторинного» ліганду C₃N₂O₃H₄, вивільненого з координаційного зв'язку:



З позиції запропонованого механізму швидкість осадження карбону буде визначатися, головним чином, ступенем заповнення поверхні катода адсорбованими органічними частинками, а також концентрацією ад-атомів хрому. При постійному вмісті «вторинного» ліганду в електроліті швидкість осадження карбону залежить, насамперед, від швидкості утворення ад-атомів металу і не повинна безпосередньо залежати від електродного потенціалу, а також об'ємного значення рН, присутності флуорид-іонів в розчині, що добре узгоджується з експериментальними даними.

Слід зазначити, що вплив рН та наявності флуорид-іонів у розчині на кінетику електроосадження хрому (див. рис. 4а), пов'язаний з описаною у літературі каталітичною дією OH⁻ і F⁻ на реакцію розряду Cr(II).

В четвертому розділі наведені дані з закономірностей електроосадження Cr-C покриттів.

Як впливає з рис. 5, при збільшенні густини струму і зниженні температури електролізу спостерігається підвищення виходу за струмом сплаву хром-карбон. Слід зазначити, що значення виходу за струмом сплаву хром-карбон суттєво вищі, ніж притаманні для «традиційних» хромокислих електролітів.

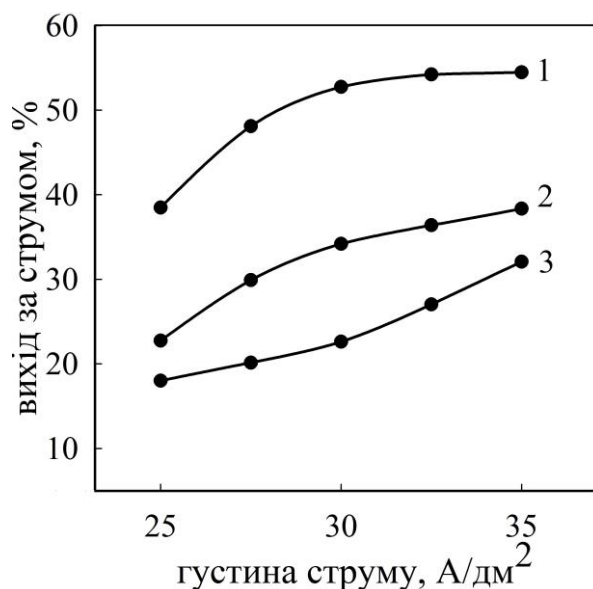


Рис. 5. Залежність виходу за струмом сплаву Cr-C від густини струму і температури: 303 К (1), 308 К (2), 313 К (3). Склад електроліту (моль/дм³): 0,5 Cr₂(SO₄)₃·6H₂O, 0,5 H₃BO₃, 0,3 Na₂SO₄, 0,15 Al₂(SO₄)₃·18H₂O, 0,5 CO(NH₂)₂, 0,5 HCOOH і 0,1 г/дм³ додецилсульфату натрію; pH 1,5; тривалість осадження 15 хв

Збільшення рН приводить до зростання виходу за струмом сплаву, а також швидкості його осадження, що обумовлено відповідним підвищенням парціальної густини струму електроосадження металу внаслідок підвищення концентрації гідроксокомплексів Cr(II) у приелектродному шарі, які, відповідно до літературних даних, є електроактивними у процесі осадження хрому.

Відомо, що для електролітів хромування на основі солей тривалентного хрому, як правило, притаманне досить швидке зниження виходу за струмом хрому і швидкості його осадження в ході процесу електролізу. Крім того, у більшості запропонованих електролітів на основі Cr(III) зі збільшенням товщини осаду різко погіршується зовнішній вигляд покриттів (зникає блиск, осадки стають сірими, шорсткими, легко розтріскуються і відшаровуються від основи).

Як впливає з даних, наведених на рис. 6, в досліджуваній нами системі вихід за струмом сплаву в ході електролізу також поступово знижується, проте цей ефект проявляється несуттєво. Крім того, тривалість електролізу практично не впливає на зовнішній вигляд осадів. В результаті вдається отримувати хром-карбоніві покриття товщиною кілька сотень мікрометрів при досить високій швидкості осадження.

Можливість осадження високоякісних хром-карбонівих осадів значної товщини є найважливішою перевагою запропонованого електроліту. Використання розчинів на основі хром(III) сульфату дозволяє отримувати високоякісні товстошарові хром-карбоніві покриття з досить високим виходом за струмом. Проте, слід зазначити, що сульфат хрому(III) є досить дорогим і дефіцитним реактивом. Альтернативним варіантом може бути використання в якості джерела

іонів хрому(III) в електроліті основного сульфату хрому(III) (так званого хромового дубителя), хімічну формулу якого можна надати у вигляді $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_n(\text{OH})_{6-2n}$ ($n < 3$).

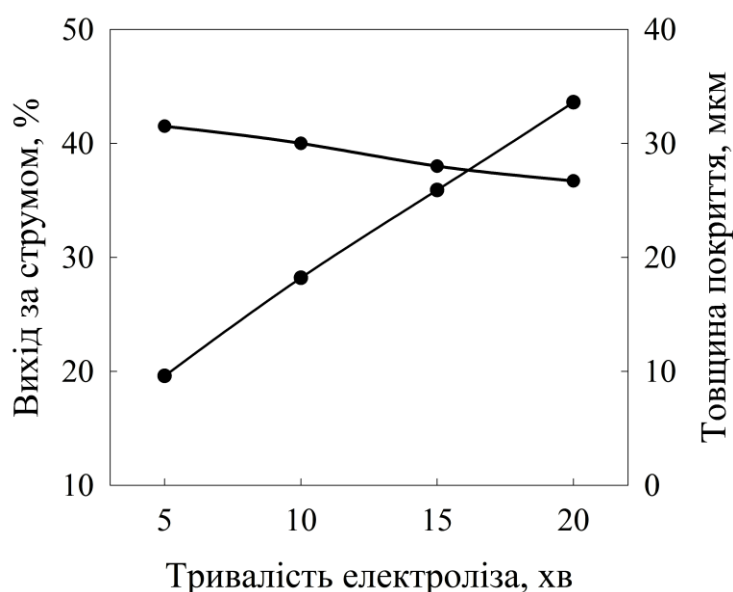


Рис. 6. Залежність виходу за струмом сплаву і товщини покриттів від тривалості електролізу.
Склад електроліту (моль/дм³):
0,5 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,5 H_3BO_3 ,
0,3 Na_2SO_4 , 0,15 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,
0,5 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 0,5 HCOOH і
0,1 г/дм³ додецилсульфату натрію.
Густина струму 35 А/дм², рН 1,5,
температура 308

В електроліті на основі хромового дубителя електроосадження сплаву протікає з відносно високим виходом за струмом, починаючи з густини струму ~ 10 А/дм² (рис. 7). В інтервалі густин струму $10 \div 25$ А/дм² утворюються високоякісні блискучі покриття, при цьому вихід за струмом в окремих випадках може досягати 50-60%. При катодній густині струму більше, ніж 25 А/дм², зовнішній вигляд гальванічних осадів погіршується поверхня стає шорсткою і втрачає блиск, при цьому візуально спостерігається включення в покриття значної кількості темно-зелених гідроксидних сполук.

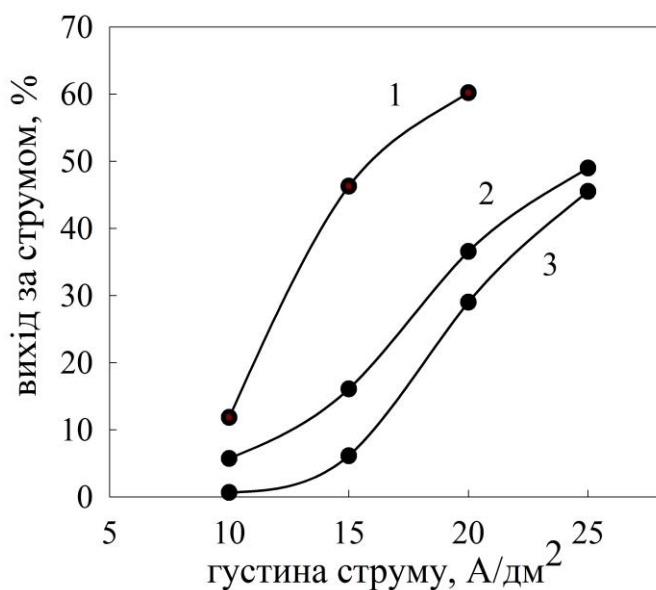


Рис. 7. Залежність виходу за струмом сплаву Cr-C від густини струму і температури: 303 К (1), 308 К (2), 313 К (3). Склад електроліту (моль/дм³): 0,5 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_n(\text{OH})_{6-2n}$, 0,5 H_3BO_3 ,
0,3 Na_2SO_4 , 0,15 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,
0,5 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 0,5 HCOOH і
0,1 г/дм³ додецилсульфату натрію. Час осадження 15 хв, рН 1,5

Слід зазначити, що в електроліті на основі хромового дубителя мінімальна густина струму початку осадження сплаву помітно менша, ніж в електроліті на основі сульфату хрому(III), тобто покривельна здатність електроліту вища.

Встановлені відмінності у закономірностях електроосадження хрому з розчинів на основі сульфату хрому(III) і хромового дубителю пов'язані з різною природою електроактивних комплексів Cr(II), які беруть участь в осажденні хрому, що у випадку електроліта на основі хромового дубителю призводить до зростання густини струму парціального процесу електроосадження металу.

Слід вказати, що отримані залежності виходу за струмом сплаву від густини струму, температури і рН для електроліту на основі хромового дубителя аналогічні тим, які були встановлені для розчину на основі сульфату хрому(III).

Відомо, що одним з перспективних шляхів отримання товстошарових Cr-C осадів з задовільними механіко-експлуатаційними характеристиками є електроосадження з використанням режиму імпульсного електролізу.

Значення виходу за струмом сплаву досить складним чином залежить від шпаруватості імпульсів струму (Q). Характер цієї залежності в значній мірі визначається тривалістю імпульсу струму. При порівняно невеликій тривалості імпульсу струму (0,5 с) збільшення шпаруватості імпульсів веде до зниження значення виходу за струмом сплаву в порівнянні зі стаціонарним режимом. При більших тривалостях імпульсів (1 і 2 с) спостерігається екстремальний характер залежності виходу за струмом від Q (максимум відповідає значенню $Q \approx 1,05 \div 1,1$).

Таким чином, на підставі експериментальних даних визначено склади електролітів і режиму електролізу для отримання високоякісних товстошарових гальванопокриттів сплавом хром-карбон (табл. 1).

Таблиця 1

Склади електролітів та режими осаждення хром-карбонів покриттів

Електроліти на основі сполук хрому(III), моль/дм ³	
«А»	«Б»
0,5 Cr ₂ (SO ₄) ₃ ·6H ₂ O	0,5 Cr ₂ (SO ₄) _n (OH) _{6-2n} (n<3)
0,5 H ₃ BO ₃	0,5 H ₃ BO ₃
0,3 Na ₂ SO ₄	0,3 Na ₂ SO ₄
0,15 Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	0,15 Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O
0,5 CO(NH ₂) ₂	0,5 CO(NH ₂) ₂
0,5 HCOOH	0,5 HCOOH
0,1 г/дм ³ додецилсульфату натрію	0,1 г/дм ³ додецилсульфату натрію
Умови електролізу	
Густина струму 35 А/дм ²	Густина струму 20 А/дм ²
Температура 308 К	Температура 308 К
рН 1,5	рН 1,5

В п'ятому розділі викладені експериментальні дані з впливу різних факторів (умов електролізу, термооброблення) на особливості структури хром-карбонів осадів, отриманих з електролітів «А» і «Б», та їх властивості.

На дифрактограмах осадів Cr-C, отриманих з електролітів на основі солей тривалентного хрому, спостерігаються широкі піки, які відповідають металічному хрому, а також рефлекси мідної підложки і карбіду Cr₂₃C₆.

Виникнення на дифрактограмах розмитих гало свідчить про наявність структурних елементів, які мають розмір, менший за довжину хвилі

рентгенівського випромінювання. Для точного визначення розмірів нанокристалітів використаний метод малокутової рентгенівської дифракції (SAXS). Обробку даних, отриманих методом малокутового рентгенівського розсіювання, зазвичай проводять з використанням формули Гиньє:

$$I(s) \approx I(0) \exp\left(-\frac{s^2 R_0^2}{3}\right), \quad (5)$$

де $I(s)$ інтенсивність розсіяного випромінювання; $I(0)$ інтенсивність розсіяння, екстрапольована на нульовий кут розсіяння; R_0 радіус інерції частинки відносно її центру мас; s величина вектора розсіювання; θ кут розсіяння; λ довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

Слід зазначити, що в загальному випадку радіус інерції частинки відносно її центра мас R_0 наближено збігається з розміром областей неоднорідностей в наноструктурі, хоча і не цілком тотожний реальному розміру наночастинок. Нижче розмір нанокристалітів оцінюється за величиною R_0 .

Як видно з даних, наведених у табл. 2, збільшення катодної густини струму призводить до зменшення розмірів нанокристалітів, що може бути пов'язано з кінетичними труднощами на стадії зростання зародків при підвищенні катодної поляризації.

Таблиця 2

Вплив густини струму на розмір областей неоднорідностей в структурі хром-карбонowego осаду

Густина струму, А/дм ²	R_0 , нм
30	3,9
35	3,5
40	3,1

Електроліт «А»; температура 308 К; рН 1,5

Використання імпульсного струму для осадження покриттів сприяє деякому зменшенню розмірів нанокристалітів – зі збільшенням шпаруватості імпульсу величина R_0 дещо зменшується. Напевне, при використанні імпульсного струму в період паузи виявляється ефект часткової пасивації хрому (як відомо, металевий хром дуже схильний до самопасивації у водних розчинах), що сприяє утворенню в подальшому імпульсі струму великого числа нових нанорозмірних зародків. З цим пов'язано, напевно, зменшення розмірів нанокристалітів, яке спостерігається при зростанні шпаруватості.

Вивчення структури гальванічних покриттів, отриманих з електролітів на основі хромового дубителя, показало, що вони є нанокристалічними; при цьому величина R_0 дорівнює $\sim 3\div 5$ нм (так само, як і для осадів з розчину на основі сульфату хрому(III)). При цьому зберігається зазначений характер впливу густини струму на R_0 .

На підставі отриманих даних ми припускаємо, що структура Cr-C осадів являє собою аморфну хром-карбонуву матрицю з включеннями нанокристалітів чистого хрому та його карбіду Cr_{23}C_6 . Питання про об'ємне співвідношення аморфної і нанокристалічної фаз в осаді виходить за рамки даної роботи.

Однією із властивостей, що визначають функціональні характеристики гальванічних покриттів хромом і його сплавами, є мікротвердість. Залежність мікротвердості досліджуваних хром-карбонних покриттів від густини струму носить екстремальний характер і досягає свого максимуму ($\approx 900\div 950$ кг/мм²) при $i \approx 30\div 35$ А/дм² (електроліт «А»).

Слід зазначити, що найбільші значення мікротвердості досягаються при тих же умовах електролізу, при яких спостерігається найбільший вихід за струмом і найкращий зовнішній вигляд покриттів.

Мікротвердість покриттів, осаджених з електроліту на основі основного сульфату хрому (хромового дубителя), зростає при підвищенні густини струму і знижується при збільшенні температури і рН (рис. 8).

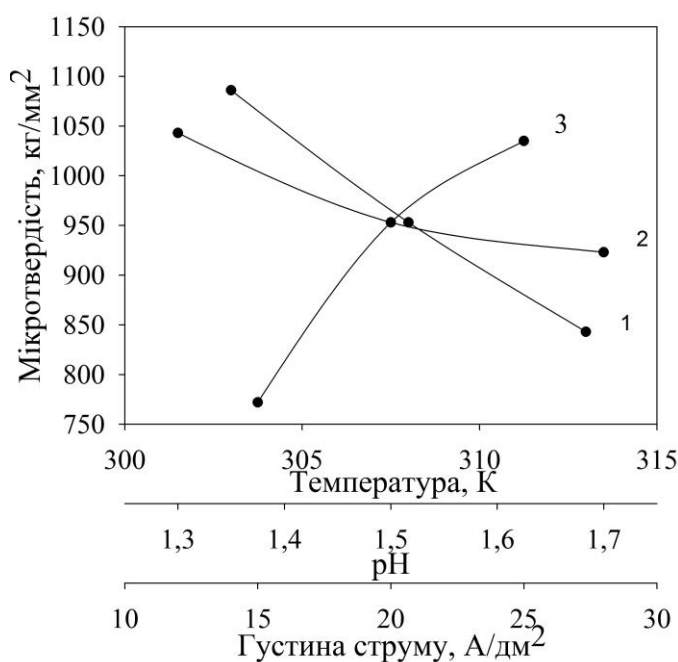


Рис. 8. Залежність мікротвердості від температури (1), рН (2) і густини струму (3) для покриттів з електроліту «Б». Товщина покриття ≈ 20 мкм

«А» і «Б», починає зростати, коли температура відпалу перевищує 473 К, що може бути пов'язано з початком кристалізації аморфної хромової матриці та рекристалізації карбідної фази. Максимальне значення мікротвердості (до 2100 кг/мм²) досягається при температурі 873 К, що відповідає формуванню карбиду Cr₃C₂ (відповідно до даних рентгеноструктурного та диференціального термічного аналізів).

Показано, що покриття з електролітів на основі сполук тривалентного хрому мають підвищену зносостійкість і мають менший коефіцієнт тертя в порівнянні з покриттями, отриманими за «класичною» технологією (із застосуванням сполук Cr(VI)), що може бути пов'язане, як відзначається в літературі, з їх нанокристалічною структурою. Деяке зниження зносостійкості осадів з гальванічних ванн на основі хромового дубителя в порівнянні з осадами,

Як відомо, фактором, який дозволяє впливати на мікротвердість хромових осадів, є застосування нестационарних струмових режимів, зокрема, імпульсного електролізу. Показано, що при електроосадженні хром-карбонних покриттів з досліджуваних електролітів в режимі імпульсного електролізу мікротвердість покриттів екстремально залежить від шпаруватості струму і досягає максимуму (≈ 1200 кг/мм²) при шпаруватості імпульсу 2 і густині струму 35 А/дм².

Ще одним шляхом підвищення мікротвердості гальванічних хром-карбонних осадів може бути їх термооброблення. Мікротвердість покриттів, отриманих з електролітів

отриманими з електроліту на основі сульфату хрому(III), обумовлені, напевне, відмінностями в умовах їх осадження (різна густина струму) (табл.3).

Таблиця 3

Результати вимірювання коефіцієнта тертя і зносу покриттів в умовах сухого тертя

Характеристики	Електроліт на основі сполук Cr(VI)	Електроліти на основі сполук Cr(III)	
		«А»	«Б»
Коефіцієнт тертя (P = 1 МПа)	0,17	0,14	0,15
Зношення (г/год см ²)	0,00210	0,00083	0,00150

Електроліт на основі сполук Cr(VI): осадження при T=323 K та i=35 A/дм²

Електроліт «А, Б»: осадження при T=308 K, i=35 A/дм², pH 1,5

На вольтамперних кривих анодного розчинення сплавів Cr-C у середовищі 0,5 M H₂SO₄ + 0,2 M NaCl відсутня ділянка активного розчинення металу, а ділянка електровиділення водню і безструмовий корозійний потенціал зсунуті у бік позитивних значень (у порівнянні з «чистим» хромом). Отже, Cr-C покриття відрізняються підвищеною стійкістю до анодного розчинення в кислому середовищі.

У шостому розділі наведені рекомендації з приготування та експлуатації електролітів на основі сполук хрому(III) та результати дослідно-лабораторних випробувань.

Для нанесення високоякісних хром-карбоневих покриттів із вмістом карбону ~10%, товщиною декілька сотень мікрометрів при задовільній покривній здатності електроліту запропоновано використовувати в якості джерела іонів Cr(III) хромовий дубитель (електроліт «Б»). При густині струму 20 A/дм², температурі 308 K та pH 1,5 можливо отримувати блискучі осадки сплавом хром-карбон із виходом за струмом сплаву ~36% і швидкістю ~0,7 мкм/хв.

Для підвищення мікротвердості покриттів можна використовувати імпульсний режим електролізу за умови, коли тривалість імпульсу і паузи складає 1 с (тобто шпаруватість імпульсу дорівнює 2). При цьому також дещо зростає вихід за струмом.

Істотного збільшення виходу за струмом сплаву Cr-C (~70%) та прискорення осадження хром-карбоневих покриттів (~3 мкм/хв) можна досягти завдяки введенню до складу електролітів «А» і «Б» флуорид- та тетрафлуорборат-іонів у кількості 0,4 M та 0,2 M, відповідно. Однак при цьому слід враховувати підвищену корозійну агресивність флуорид-іонів за відношенням до різних конструкційних матеріалів та складність при очищенні стічних вод.

Для організації електролізу рекомендовано використовувати аноди з платинованого титану або ТДМА без розділення електродних просторів діафрагмою.

Експериментально відпрацьована методика періодичного корегування електроліту за концентрацією іонів Cr(III) (які витрачаються на осадження і винесення у ванну промивання) та органічних компонентів (які витрачаються у

анодних і катодних процесах) шляхом додавання корегувального розчину-концентрату через кожні 15 А·год/дм³.

За результатами дослідно-лабораторних випробувань (протягом двох місяців) визначено, що ванна для отримання гальваноосадів хром-карбон експлуатаційно спроможна (в режимі отримання високоякісних покриттів) тривалий час. Аналогічні висновки було зроблено на підставі результатів дослідно-лабораторних випробувань, здійснених в умовах НВФ «ДХТІ-ГАЛТЕКС».

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена важлива науково-технічна задача розробки основ сучасної високоінтенсивної екологічно безпечної технології одержання товстошарових нанокристалічних покриттів сплавом хром-карбон з електролітів на основі солей Cr (III).

1. Встановлено, що утворення сплаву Cr-C відбувається в результаті включення Карбону в осад за механізмом хімічної взаємодії активних ад-атомів хрому з адсорбованими органічними молекулами, тобто реакція електроосадження металу «нав'язує» свою кінетику процесу співосадження Карбону в осад. Запропонований механізм підтверджується експериментальними даними про те, що склад сплаву практично не залежить від умов електролізу, а визначається, головним чином, концентрацією органічних компонентів електроліту.

2. Виявлено, що Cr-C покриття являють собою аморфну хром-карбонуву матрицю з включеннями нанокристалітів хрому (3÷5 нм) і карбідів Cr₂₃C₆. Термооброблення цих покриттів призводить до рекристалізації та формування кристалічних хрому і його карбідів різного складу, що при температурі термооброблення ~873 К сприяє збільшенню мікротвердості досліджуваних покриттів в ~2 рази.

3. Нанокристалічні хром-карбоніві осади за своїми тріботехнічним характеристикам і корозійній стійкості в кислому середовищі перевершують традиційні хромові покриття, одержувані з хромовокислого електроліту.

4. Показано, що вихід за струмом сплаву хром-карбон збільшується з ростом густини струму, рН і при зниженні температури електроліту.

5. Встановлено явище істотного збільшення виходу за струмом сплаву хром-карбон (до 70%) при введенні в водний електроліт на основі сполук Cr(III) добавок флуорид- і тетрафлуорборат-іонів.

6. Показано, що на залежностях мікротвердості покриттів від шпаруватості імпульсів спостерігаються максимуми, що відповідають шпаруватості імпульсів 2 (при тривалості імпульсу і паузі 1 с).

7. Для осаження високоякісних блискучих нанокристалічних хром-карбонівих покриттів із вмістом карбону ~10 мас.% з товщиною кілька сотень мікрометрів запропонований електроліт складу (моль/дм³): 1 Cr(III), 0,5 Н₃ВО₃, 0,15 Al₂(SO₄)₃·18H₂O, 0,3 Na₂SO₄, 0,5 CO(NH₂)₂, 0,5 HCOOH і 0,1 г/дм³ додецилсульфат натрію. При рН 1,5, температурі 308 К і густині струму 35 А/дм² або 20 А/дм² (для електролітів на основі сульфату хрому(III) і хромового дубителя, відповідно) вихід за струмом сплаву складає ~38% і ~36%, а швидкість осаження ~1,5 мкм/хв та

~0,8 мкм/хв, відповідно. Показано, що заміна сульфату хрому(III) на основний сульфат хрому(III) (хромовий дубитель) призводить до суттєвого збільшення покривельної здатності електроліту.

8. Дослідно-лабораторні випробування підтвердили можливість тривалої експлуатації запропонованого електроліту для осадження сплаву хром-карбон.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО У РОБОТАХ

1. Данилов Ф.И. Осаждение толстых хромовых покрытий из электролитов на основе солей трехвалентного хрома / Ф.И. Данилов, В.С. Проценко, **В.О. Гордиенко**, Т.Е. Бутырина // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 5. – С. 155–157.

Здобувачем здійснені експериментальні дослідження з вимірювання виходу за струмом при електроосадженні товстошарових хромових гальванопокриттів з формиатно-карбамідного електроліту. Здійснена обробка експериментальних даних.

2. **Гордиенко В.О.** Электроосаждение хромовых покрытий из формиатно-карбамидного электролита на основе сульфата хрома / В.О. Гордиенко, В.С. Проценко, Ф.И. Данилов // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. – №1. – С. 164-166.

Здобувачем здійснені всі експериментальні дослідження з вивчення закономірностей електроосадження хромових гальванопокриттів з формиатно-карбамідного електроліту. Здійснена обробка експериментальних даних.

3. Protsenko V.S. Thick chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid / V.S. Protsenko, **V.O. Gordiienko**, F.I. Danilov, S.C. Kwon // Metal Finishing. – 2011. – V. 109, № 4–5. – P. 33–37.

Здобувачем здійснені експериментальні дослідження з вивчення закономірностей електроосадження товстошарових хромових гальванопокриттів з формиатно-карбамідного електроліту. Здійснена обробка експериментальних даних.

4. Protsenko V.S. Preparation and characterization of nanocrystalline hard chromium coatings using eco-friendly trivalent chromium bath / V.S. Protsenko, **V.O. Gordiienko**, F.I. Danilov, S.C. Kwon // E-Journal of Chemistry. – 2011. – V. 8, № 4. – P. 1925–1929.

Здобувачем здійснені експериментальні дослідження з вивчення закономірностей електроосадження нанокристалічних твердих гальванічних покриттів з електроліту на основі сполук тривалентного хрому. Виконана обробка експериментальних даних.

5. Unusually high current efficiency of nanocrystalline Cr electrodeposition process from trivalent chromium bath / V.S. Protsenko, **V.O. Gordiienko**, F.I. Danilov, S.C. Kwon; M. Kim; J.Y. Lee // Surface Engineering. – 2011. – V. 27, № 9. – P. 690–692.

Здобувачем здійснені експериментальні дослідження з вивчення впливу флуоровмісних сполук на електроосадження хромових гальванопокриттів з незвичайно високим виходом за струмом. Здійснена обробка експериментальних даних.

6. Electrodeposition of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath / V.S. Protsenko, **V.O. Gordiienko**, F.I. Danilov, S.C. Kwon; M. Kim; J.Y. Lee // *Thin Solid Films*. – 2011. – V. 520, № 1. – P. 380–383.

Здобувачем здійснені експериментальна робота з дослідження складу електроліту та режимів електролізу на вихід за струмом і мікротвердість твердих хромових гальванопокриттів з водних розчинів сульфату хрому(III). Виконана обробка експериментальних даних.

7. Nanocrystalline hard chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: Structure, composition, electrochemical corrosion behavior, hardness and wear characteristics of deposits / V.S. Protsenko, **V.O. Gordiienko**, F.I. Danilov, S.C. Kwon; M. Kim; J.Y. Lee // *Applied Surface Science* – 2011. – V. 257, № 18. – P.8048–8053.

Здобувачем здійснені експериментальні дослідження з вивчення властивостей товстошарових хромових гальванопокриттів з форміатно-карбамідного електроліту. Здійснена обробка експериментальних даних.

8. Electrodeposition of chromium coatings from sulfate–carbamide electrolytes based on Cr(III) compounds / **V.O. Hordienko**, V.S. Protsenko, S.C. Kwon, J.-Y. Lee and F.I. Danilov // *Materials Science* – 2011. – V. 46, № 5. – P.647–652.

Здобувачем здійснені експериментальні дослідження з вивчення закономірностей електроосадження хромових гальванопокриттів з сульфатно-карбамідного електроліту. Виконана обробка експериментальних даних.

9. **Гордиенко В.О.** Закономерности электроосаждения нанокристаллических покрытий из растворов на основе солей трехвалентного хрома / В.О. Гордиенко, Н.Д. Тимошенко, А.С. Баскевич, Ф.И. Данилов // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2011. – №4(1). – С. 140–142.

Здобувачем проведені експериментальні дослідження по вивченню закономірностей впливу різних факторів на вихід за струмом і склад нанокристалічних покриттів з розчинів солей тривалентного хрому. Здійснена обробка експериментальних даних.

10. Патент на корисну модель № 57105 Україна, МПК С25D 3/04. Електроліт для осадження покриттів хромом з розчинів сполук тривалентного хрому / Данилов Ф.Й., Проценко В.С., **Гордієнко В.О.**, Бутиріна Т.Є., Веліченко О.Б.; заявник і патентовласник ДВНЗ УДХТУ; заявл. 19.07.2010; опубл. 10.02.2011, бюл. № 3.

11. Гордієнко В.О. Електроосадження хромових покриттів із електролітів на основі сполук тривалентного хрому / **В.О. Гордієнко**, С.В. Трещук // VII Регіональна конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 17-19 травня 2010 р.: тези доповідей – Д.: Дніпропетровський національний університет ім. Олеса Гончара, 2010. – С. 70.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження з вивчення закономірностей електроосадження хромових гальванопокриттів з електролітів на основі сполук тривалентного хрому. Здійснено обробку результатів.

12. Гордієнко В.О. Електроосадження хромових покриттів з електролітів на основі сполук тривалентного хрому / **В.О. Гордієнко**, С.В. Трещук // VIII

Всеукраїнська Конференція молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії, 11-14 травня 2010 р.: тези доповідей. – Харків, 2010. – С. 117.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження з вивчення закономірностей електроосадження хромових гальванопокриттів. Здійснено обробку результатів та написання тез.

13. Гордиенко В.О. Нанокристаллические гальванопокриття сплавом Cr-C, осажденные из экологически безопасного электролита на основе солей Cr(III) / **В.О. Гордиенко**, В.С. Проценко // Технологія-2011: XIV Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з міжнародною участю, 22-23 квітня 2011 р.: тези доповідей. – Северодонецьк, 2011. – С. 98–99.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження з вивчення закономірностей електроосадження нанокристалічних хромових гальванопокриттів. Здійснено обробку результатів.

14. Гордиенко В.О. Электроосаждение нанокристаллических хромовых покрытий из электролитов на основе солей трехвалентного хрома / **В.О. Гордиенко**, В.С. Проценко, Ф.И. Данилов // Хімічні проблеми сьогодення: п'ята всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, 14 – 17 березня 2011 р.: тези доповідей. – Донецьк, 2011. – С. 58.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження по вивченню закономірностей електроосадження нанокристалічних хромових гальванопокриттів. Здійснено обробку результатів.

АНОТАЦІЯ

Гордієнко В.О. «Електроосадження нанокристалічних хром-карбонівих покриттів з розчинів солей хрому(III)» рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, 2012.

Дисертаційна робота присвячена встановленню закономірностей сумісного електроосадження хрому та карбону в сплав з електролітів на основі сполук Cr(III) з додаванням карбаміду і мурашиної кислоти в якості органічних компонентів. Визначено характер впливу складу електролітів та умов електролізу на вихід за струмом сплаву Cr-C та швидкість його осаження. Досліджено властивості отримуваних хром-карбонівих покриттів.

На підставі комплексу експериментальних даних запропоновано можливий механізм утворення хром-карбонівих покриттів, який ґрунтується на припущенні про те, що відновлення карбону відбувається за рахунок хімічної взаємодії активних ад-атомів хрому з адсорбованими на поверхні електрода частинками «вторинного» органічного ліганду.

Встановлено можливість отримання високоякісних нанокристалічних (розмір кристалітів ~3-5 нм) товстошарових (декілька сотень мікрметрів) гальванічних осадів Cr-C з вмістом карбону ~10%, виходом за струмом сплаву 38% та

швидкістю осадження 1,5 мкм/хв (при густині струму 35 А/дм², температурі 308 К та рН 1,5) з електролітів на основі сполук Cr(III).

Виявлено істотний приріст покривельної здатності електроліту у випадку використання хромового дубителя в якості джерела іонів Cr(III).

Ключові слова: електроосадження, хром-карбоний сплав, нанокристалічні покриття.

АННОТАЦІЯ

Гордиенко В.О. «Электроосаждение нанокристаллических хром-углеродных покрытий из растворов солей хром(III)» – рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровск, 2012.

Диссертационная работа посвящена установлению закономерностей совместного электроосаждения хрома и углерода в сплав из электролитов на основе соединений Cr(III) с добавлением карбамида и муравьиной кислоты в качестве органических компонентов. Определен характер влияния состава электролита и условий электролиза на выход по току сплава Cr-C и скорость его осаждения. Исследованы свойства получаемых хром-углеродных покрытий.

На основании комплекса экспериментальных данных предложен возможный механизм образования хром-углеродных покрытий, который основан на предположении о том, что восстановление углерода осуществляется посредством химического взаимодействия ад-атомов хрома с адсорбированными на поверхности электрода углеродсодержащими частицами «вторичного» лиганда, высвободившегося из координационной связи. С позиции предлагаемого механизма скорость осаждения углерода определяется, главным образом, степенью заполнения поверхности катода адсорбированными органическими частицами, а также концентрацией ад-атомов хрома. В этом случае скорость осаждения углерода зависит от скорости образования ад-атомов металла и не должна непосредственно зависеть от электродного потенциала, а также объемного значения рН, присутствия фторидов в растворе.

Установлена возможность получения высококачественных нанокристаллических (размер кристаллитов ~3-5 нм) толстослойных (несколько сотен микрометров) гальванических осадков Cr-C с содержанием углерода ~10%, выходом по току сплава ~38% и скоростью осаждения 1,5 мкм/мин (при плотности тока 35 А/дм², температуре 308 К и рН 1,5) из электролита на основе соединений Cr(III).

Показано существенное увеличение кроющей способности электролита в случае использования хромового дубителя в качестве источника ионов Cr(III).

Обнаружено явление уникального возрастания выхода по току сплава (до ~70%) при введении в состав электролита фторид- и тетрафторборат-ионов.

Использование режима импульсного электролиза способствует повышению выхода по току сплава Cr-C и повышению микротвердости гальванических

осадков в ~1,5 раза (при длительности импульса тока и паузы 1 с, т.е. скважности равной 2) по сравнению с результатами, полученными при осаждении в условиях режима стационарного электролиза.

Установлено, что ванна для осаждения хром-углеродных покрытий может находиться в эксплуатации в течение длительного времени.

Ключевые слова: электроосаждение, хром-углеродный сплав, нанокристаллическое покрытие, совместное осаждение.

SUMMARY

Gordiienko V.O. "Electrodeposition of nanocrystalline chromium-carbon coatings from solutions of chromium(III) salts» - Manuscript.

Dissertation for the degree of candidate of technical sciences on specialty 05.17.03 - technical electrochemistry. Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipropetrovsk, 2012.

The dissertation is devoted to investigation of the chromium-carbon alloy electrodeposition from the trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid as organic constituents. Effects of the bath composition and electrolysis conditions on the current efficiency as well as the deposition rate of Cr-C alloy were determined. The properties of chromium-carbon coatings have been studied.

A possible mechanism of chromium-carbon coatings electrodeposition has been proposed which is based on the assumption that the carbon inclusion in deposits is due to the chemical interaction between active Cr ad-atoms and particles of "secondary" ligands adsorbed on the electrode surface.

Highquality nanocrystalline Cr-C alloy electrodeposits (crystallite size of ~3÷5 nm) with a thickness of several hundred micrometers was shown to be obtained from the trivalent chromium bath under consideration. When the current density, bath temperature and electrolyte pH are equal to 35 A/dm², 308 K and 1.5, respectively, the values of current efficiency and deposition rate are ~38% and 1.5 μm/min, accordingly. The carbon content in deposits was shown to be close to ~10%.

A significant increase in the bath covering power was revealed in case of applying chromium tanning agent as a source of Cr(III) ions.

Key words: electrodeposition, chromium-carbon alloy, nanocrystalline coatings.