На правах рукописи

Павлов Леонид Николаевич

Электроосаждение Cr-C-W покрытий из водно-диметилформамидных растворов хлорида хрома (III)

05.17.03 - Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва–2017

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор **Винокуров Евгений Геннадьевич** Руководитель «Научно-образовательного центра перспективных материалов и технологий» Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор **Парфенюк Владимир Иванович** главный научный сотрудник лаборатории 2-2 «Новые материалы на основе макрогетероциклических соединений» Института химии растворов имени Г.А. Крестова Российской академии наук
	кандидат химических наук **Дровосеков Андрей Борисович** Старший научный сотрудник лаборатории «Строение поверхностных слоёв» Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Ведущая организация	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Защита состоится «20» апреля 2017 г. в 10^{00} на заседании диссертационного совета Д 212.204.06 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте diss.muctr.ru.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.06 Новиков В.Т.

Актуальность работы. Электрохимическое хромирование является одним из наиболее распространенных процессов в гальванотехнике. Хромовые покрытия применяются как защитно-декоративные, а также для повышения твердости и износостойкости поверхности изделий и для ряда других целей. Функциональные свойства хромовых покрытий могут быть существенно улучшены при их легировании другим элементом, который может быть как металлом (Ni, Co, Fe, Mo, W), так и неметаллом (P, B, C). Например, известно, что введение вольфрама в состав хромовых осадков позволяет преодолеть существенный недостаток хромовых покрытий: их нестойкость в Cl^--содержащих коррозионных средах. Легирование вольфрамом также повышает твердость, износостойкость, жаропрочность электролитических хромовых покрытий.

К существенным недостаткам технологического процесса хромирования из растворов, содержащих соединения Cr(VI), следует отнести их высокую токсичность, многостадийность процесса очистки промывных и сточных вод, небольшой выход металла по току, низкий электрохимический эквивалент, низкую рассеивающую способность. Получение сплавов хрома из растворов на основе Cr(VI) также часто затруднено.

Перспективным направлением в современной гальванотехнике является разработка эффективных и устойчивых электролитов на основе соединений Cr(III). Они менее токсичны, кроме того, электрохимический эквивалент трехвалентного хрома в два раза больше. Также составы на основе соединений Cr(III) показали свою эффективность при электроосаждении коррозионно-стойких сплавов Ni–Cr, Co–Cr.

Широкому внедрению электролитов хромирования на основе соединений Cr(III) в практику препятствуют сложность их состава, узость интервалов допустимых значений технологически важных параметров (pH, температура, плотность тока) и сложность получения твердых толстых слоев хрома высокого качества. По этой причине исследование кинетики и механизма электровосстановления соединений Cr(III) следует признать актуальными.

Для электроосаждения хрома из растворов его трехвалентных соединений используют как водные растворы, содержащие ряд лигандов (формиат, оксалат-ионы и др.), так и водно-органические среды (смеси формамид–вода, диметилформамид–вода и др.). При осаждении сплавов хрома с тугоплавкими элементами предпочтение следует отдать водно-органическим средам, что связано с трудностями при выделении Mo/W из водных растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проектной части государственного задания № 10.1148.2014/К и № 10.2093.2014/К.

Цель работы: разработка и изучение процесса электроосаждения сплава Cr–C–W из водно-диметилформамидных растворов на основе соединений Cr(III), обладающих повышенной коррозионной стойкостью.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка состава электролита на основе соединений Cr(III), позволяющего проводить электроосаждение хромовых покрытий, легированных вольфрамом.

2. Установление взаимосвязи между скоростью электрокристаллизации хрома и составом и физико-химическими характеристиками прикатодного слоя. Создание непротиворечивой картины явлений, происходящих в прикатодной области при электролизе растворов, содержащих соединения Cr(III).

3. Учитывая ступенчатый характер электровосстановления соединений Cr(III) и возможность накопления соединений Cr(II) у поверхности электрода, установить некоторые закономерности электровосстановления соединений Cr(II) в разработанных растворах.

4. Установление условий устойчивого осаждения Cr–C и Cr–C–W покрытий из разработанного состава электролита.

5. Определение химического и фазового состава полученных катодных осадков.

6. Определение коррозионной стойкости электролитических осадков Cr–C–W по сравнению с Cr–C-покрытиями.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что предложена феноменологическая модель протекающих на катоде процессов, в предположении наличия в приэлектродной области оксидно-гидроксидной «пленки» соединений хрома. Установлено, что в процессе электролиза происходит изменение характеристик этой пленки, а также смещение потенциала к менее отрицательным значениям, вызванное накоплением соединений Cr(II) в прикатодной области, и показано, что для осуществления устойчивого осаждения хрома необходимо поддерживать постоянство потенциала на межфазной границе электрод–«пленка».

Установлено, что для электроосаждения хромовых покрытий, легированных вольфрамом, возможно использование водно-органических растворов соединений Cr(III).

Показано, что металлическая матрица образующихся покрытий содержит значительное количество углерода преимущественно в виде карбидов. Определено, что образующиеся путем электролиза материалы являются рентгеноаморфными.

Установлено, что легирование хромовых покрытий вольфрама приводит к существенному увеличению их коррозионной стойкости как в растворах серной кислоты, так и в коррозионных средах, содержащих хлорид-ионы.

Практическая значимость работы заключается в том, что предложен состав водно-диметилформамидных растворов на основе хлорида хрома (III), из которых возможно получение покрытий легированных вольфрамом.

Определены основные подходы по обеспечению устойчивого осаждения покрытий Cr–C и Cr–C–W из водно-диметилформамидных растворов на основе соединений Cr(III).

Показано, что легированные вольфрамом покрытия Cr–C могут быть использованы в качестве коррозионностойких покрытий в хлоридсодержащих средах.

На защиту выносятся

1. Закономерности электроосаждения Cr–C покрытий их водно-диметилформамидных растворов, содержащих $CrCl_3$. Причины уменьшения скорости электроосаждения хрома с течением времени электролиза в водно-органических растворах на основе соединений Cr(III).

2. Кинетические закономерности электроосаждения хрома из водно-органических растворов хлорида хрома (II), а также хрома и вольфрама при электроосаждении сплава Cr–C–W из водно-диметилформамидных растворов хлорида хрома(III).

3. Состав растворов для получения покрытий Cr–C–W, химический и фазовый состав получаемых из него катодных осадков.

4. Результаты исследования коррозионно-электрохимического поведения осадков Cr–C–W в коррозионных средах, содержащих хлорид-ионы, и его сопоставление с системой Cr–C, полученной в аналогичных условиях.

Личный вклад соискателя

Автором лично проведены все эксперименты по подбору составов растворов, используемых для электроосаждения, получению металлических покрытий. Автор самостоятельно подготовил образцы для физических и физико-химических исследований и коррозионных испытаний и интерпретировал полученные результаты. Также автору принадлежит решающая роль в подготовке текста публикаций.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на VIII, IX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ 2012, 2013» (Москва, 2012, 2013), 7, 10, 11 Международные конференции «Покрытия и обработка поверхности» (Москва, 2010, 2013 2014), конференции «Физико-химические основы разработки новых материалов и инновационных технологий -2016» (Москва, 2016).

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК. Опубликовано 6 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 140 страницах и состоит из введения, обзора литературы, методической части, обсуждения экспериментальных данных, выводов, списка литературы и приложений. Результаты экспериментов и их обсуждения приведены в трех главах, следующих за методической частью работы: материал иллюстрирован 22 рисунками и 8 таблицами, приведено 217 ссылок.

Содержание работы

Во **Введении** освещается актуальность проблемы, обосновывается выбор объектов исследования, формулируется цель работы.

В главе 1 **(«Обзор литературы»)** рассматриваются основы процесса электровосстановления хрома из растворов, содержащих соединения Cr(III). Учитывая, что Cr(III) образует прочные и кинетически инертные координационные соединения, на процесс электровосстановления хрома оказывает существенное влияние химическая природа этих комплексов, что, в частности, проявляется во влиянии модификационного состава электролита на процесс получения покрытий. Описаны разработанные к настоящему времени растворы, предложенные для электроосаждения хрома из растворов, содержащих Cr(III), и некоторые сведения о кинетике и механизме протекающих на катоде реакций. Также определенное внимание уделено проблеме электроосаждения сплавов тугоплавких металлов (Mo, W) из водных растворов, рассмотрено коррозионно-электрохимическое поведение этих сплавов.

В главе 2 **(«Методическая часть»)** описаны экспериментальные установки и реактивы, методики приготовления электролитов и получения хромовых покрытий, методики исследования состава и поверхностных слоев покрытий, методики поляризационных измерений, и иные физические и физико-химические методы, использованные в работе.

В главе 3.1 (**«Закономерности электроосаждения хрома из водно-диметилформамидных растворов, содержащих соединения Cr(III)»**) описаны закономерности осаждения Cr–C и Cr–C–W покрытий из электролитов на основе хлорида хрома (III). В ходе предварительных исследований было выявлено, что в растворах на основе Cr(VI), а также в водных электролитах, содержащих формиат-, оксалат- и цитрат-ионы непригодны для осаждения покрытий, содержащих вольфрам. В растворах «шестивалентного» хромирования происходило образование нерастворимой вольфрамовой кислоты, а осадок, полученный из комплексных (Cr(III)-формиат, Cr(III)-оксалат, Cr(III)-цитрат) электролитов не содержит вольфрама.

По этим причинам мы вынуждены были применить водно-органические растворы, содержащие ДМФА, из которых было возможно получить покрытия, содержащие до 2 мас.% вольфрама. Однако скорость осаждения хрома из таких электролитов уменьшалась с

течением времени электролиза, что потребовало выяснения причин этого явления и описания условий, соблюдение которых необходимо для устойчивого во времени осаждения покрытий.

В работе исследуются процессы, протекающие в приэлектродной области. При этом в качестве рабочей гипотезы высказано предположение о формировании в прикатодной области «пленки», состоящей из гидратированных оксидов Cr(III) или основных солей трехвалентного хрома. Образование такой пленки вполне реалистично, учитывая низкий pH гидроксидообразования Cr(III) и тот факт, что вследствие интенсивного выделения водорода при электролизе происходит существенное подщелачивание прикатодного слоя.

Следует отметить, что электрохимическое восстановление Cr(III) протекает ступенчато. Обобщенно процессы, протекающие в прикатодном слое при пропускании тока, могут быть представлены следующей схемой:

$$\mathrm{Cr(III)_S} \xrightarrow[\nu_1]{+\bar{e}} \mathrm{Cr(II)_S} \xrightarrow[\nu_2]{+2\bar{e}} \mathrm{Cr_S}, \quad \mathrm{Cr(II)_S} \xrightarrow{\nu_3} \mathrm{Cr(II)_L}$$

Если скорость протекания первой стадии значительно выше, чем в последующие (что, согласно литературным данным, соответствует действительности), то в приэлектродной области должны накапливаться соединения Cr(II). Учитывая то, что pH гидроксидообразования Cr(II) существенно выше по сравнению с Cr(III), этот процесс может привести к частичному растворению прикатодной «пленки».

В гальваностатических условиях скорость электроосаждения хрома снижается в процессе электролиза (рис. 1 *а*, кр.*1*).

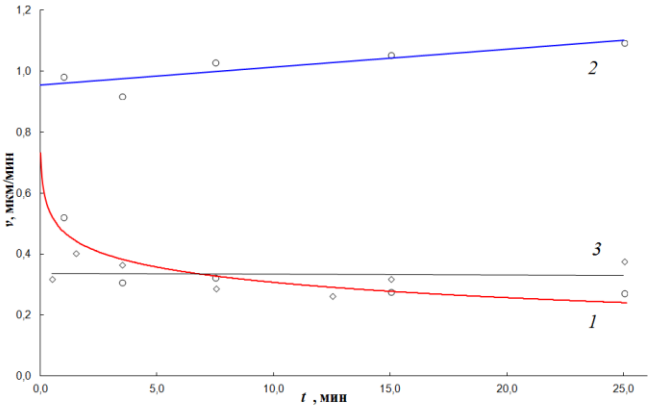

Рис. 1 *а*. Зависимости скорости электроосаждения хрома от времени электролиза для электролитов, на основе Cr(III) (кр.*1*,*2*) и Cr(II) (кр.*3*). Кривые (*1*,*3*) были получены в гальваностатическом условиях электролиза (i = 0,125 А/см^2 для кривой (*1*) и 0,03 А/см^2 для кривой (*3*). Кривая (*2*) получена в потенциостатических условиях ($E - IR = -0.98$).

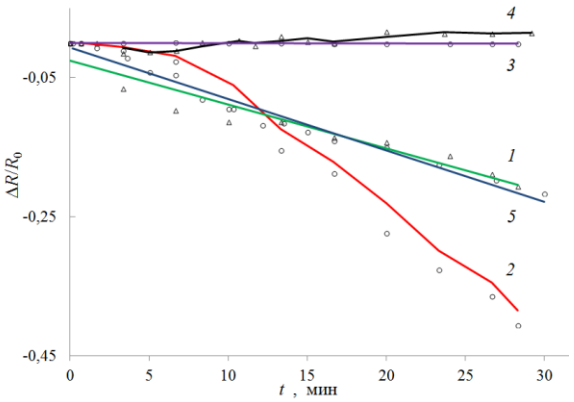

Рис. 1 *б*. Зависимости $\frac{\Delta R}{R_0}$ в прикатодной области от времени электролиза для электролитов на основе Cr(III) (*1*, *2*), Cr(II) (*3*), Al(III) (*4*) и Fe(III) (5). Кривые (*1*,*3*,*4*,5) были получены в гальваностатическом режиме, кривые (*2*) - в потенциостатическом режиме.

Наиболее резкое снижение (от 0.5 до 0.3 мкм/мин) происходит в первые пять минут электролиза. Этот процесс сопровождается уменьшением относительного сопротивления прикатодного слоя (рис. 1 *б*, кр.*1*).

Таким образом, если в прикатодной области образуется слой, характеризующийся повышенным электрическим сопротивлением (предполагаемая «пленка», состоящая из оксидных и гидроксидных соединений хрома), то распределение потенциала в нем может быть представлено следующей схемой (рис. 1 *с*). Можно выделить два различных значения потенциала: на границе раствор–«пленка» (φ_1) и на границе «пленка»–электрод (φ_2).

Скорость электрохимической реакции зависит от величины скачка потенциала (напряженности электрического поля) на межфазной границе $\Delta^{M}_{пленка}\varphi$, где происходит смена механизма проводимости, точнее скачок потенциала между плоскостью x_2 и электродом.

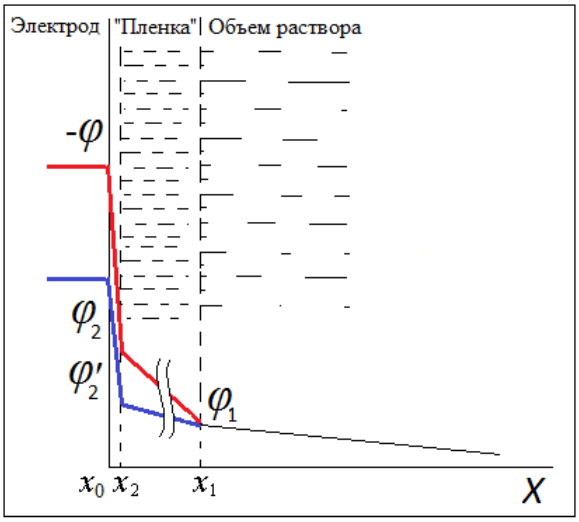

Рис. 1 *с*. Схема распределения потенциала в приэлектродной области.

Существование прикатодной гелеобразной «пленки» приводит к некоторому ингибированию катодных реакций (прежде всего, выделения водорода и неполного восстановления соединений Cr(III)). Это приводит к смещению разности потенциалов $\Delta^{M}_{пленка}\varphi$ в отрицательную сторону. В результате достигаются электродные потенциалы электрокристаллизации металлического хрома.

Накопление соединений Cr(II) как продуктов неполного восстановления, обладающих существенно более высоким pH гидроксидоообразования, чем соединения Cr(III), приводит к частичному растворению приэлектродной пленки. В результате уменьшаются как собственное электрическое сопротивление пленки (переход от φ_2 к φ_2', см. рис. 1 *с*), так и абсолютное значение скачка потенциала $\Delta^{M}_{пленка}\varphi$, поскольку торможение катодных реакций вследствие блокировки "пленкой" активных центров на поверхности электрода происходит уже в меньшей степени. В результате уменьшения отрицательного значения скачка потенциала на межфазной границе металл-пленка скорость электрокристаллизации хрома снижается, что приводит к уменьшению выхода металла по току. В пределе значение $\Delta^{M}_{пленка}\varphi$ может стать таким, что электроосаждение хрома прекратится совсем.

Стабилизировать процесс электроосаждения хрома можно путем поддержания постоянного значения скачка потенциала на межфазной границе «пленка»–металл. Дело в том, что потенциостаты поддерживают постоянство величины разности потенциалов между кончиком капилляра Лугина-Габера и электродом. Эта величина сложная: она содержит два слагаемых собственно электродный потенциал и падение потенциала в слое между капилляром Лугина-Габера и электродом $E_{изм}=E_{эл\text{-}да}+IR$ (катодный ток принят отрицательным).

Величина R прикатодного слоя меняется в процессе электролиза. Следовательно, потенциостатический режим электролиза не может обеспечить постоянства потенциала электрода во времени. В данной работе был проведен следующий эксперимент: измеряя величину R, мы обеспечивали постоянство $E_{эл\text{-}да}=E_{изм}-IR$. Корректировку потенциала электрода проводили 1 раз в 30 секунд. В этих условиях процесс электрокристаллизации хрома действительно стабилен во времени (рис. 1 *а*, кр.*2*), хотя величина R прикатодного слоя и изменяется (рис. 1 *б*, кр.*2*).

На рисунке 2 представлены суммарная катодная поляризационная кривая и парциальная поляризационная кривая осаждения хрома из электролита, содержащего соединения Cr(II), полученные в потенциостатическом режиме.

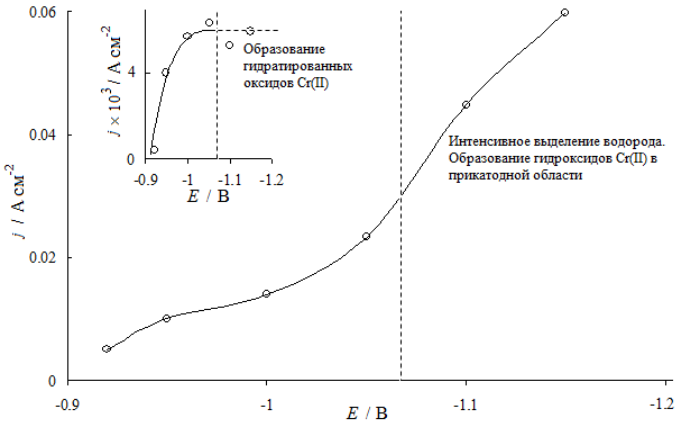

Рис. 2. Общая катодная поляризационная кривая в растворе, содержащем Cr (II) соединения. На вставке частная поляризационная кривая осаждения хрома, полученного в этом растворе.

Осаждение хрома начинается лишь при достаточно отрицательных потенциалах катода $E < -0.91$ В, что близко к стандартному электродному потенциалу редокс-пары Cr^{2+}/Cr. В области потенциалов –0.91 …–1.00 В парциальная плотность тока электроосаждения хрома в сильной степени зависит от потенциала электрода. В области потенциалов –0.92 …–1.00 В процесс электрокристаллизации хрома стабилен во времени, скорость электроосаждения хрома практически не изменяется (рис. 1 *а*, кр.*3*).

В отличие от растворов на основе Cr(III) не было зафиксировано уменьшения величины $\frac{\Delta R}{R_0}$ в процессе электролиза (рис.1 *б*, кр.*3*).

Были приготовлены растворы, аналогичные по составу исследованным ранее, в которых хлорид хрома (III) был заменен на хлорид алюминия и хлорид железа (III) соответственно. В растворе с Al(III) величина $\frac{\Delta R}{R_0}$ была неизменна во времени (рис.1 *б*, кр.*4*), что вызвано постоянством химического состава прикатодной области при электролизе. Из раствора, содержащего хлорид железа (III) возможно осаждение железа, кроме того, при катодной поляризации в приэлектродном слое происходит накопление соединений Fe(II), pH гидроксидообразования для которых, очевидно, выше, чем для Fe(III). В этом случае, как и в электролите «трехвалентного» хромирования, происходило снижение величины $\frac{\Delta R}{R_0}$ в процессе электролиза (рис.1 *б*, кр.*5*).

В главе 3.2 **(«Электроосаждение сплава Cr–C–W»)** описана методика получения хром–вольфрамовых сплавов, с содержанием вольфрама более 0.2 ат. %, используя водно-органические растворы, содержащие диметилформамид.

Выяснено, что при катодной поляризации (i = 0.125 – 0.15 А/см^2 при 25 °С и 0.250 – 0.30 А/см^2 при 45 °С) медных образцов в водно-диметилформамидных растворах, содержащих хлорид хрома (III) и вольфрамат натрия, на катоде было зафиксировано образование осадка металлического вида. По данным рентгеновского микроанализа полученные покрытия содержали хром и вольфрам (рис. 3 *б*), а также значительное количество неметаллических элементов: углерода и кислорода. Количество вольфрама составило ~0.3 – 0.5 ат.% при температуре 25 °С и 0.5 – 0.6 ат.% при температуре 45 °С. Распределение элементов по поверхности образца было равномерным. Выход по току сплава хром-вольфрам составлял 20 – 25 %.

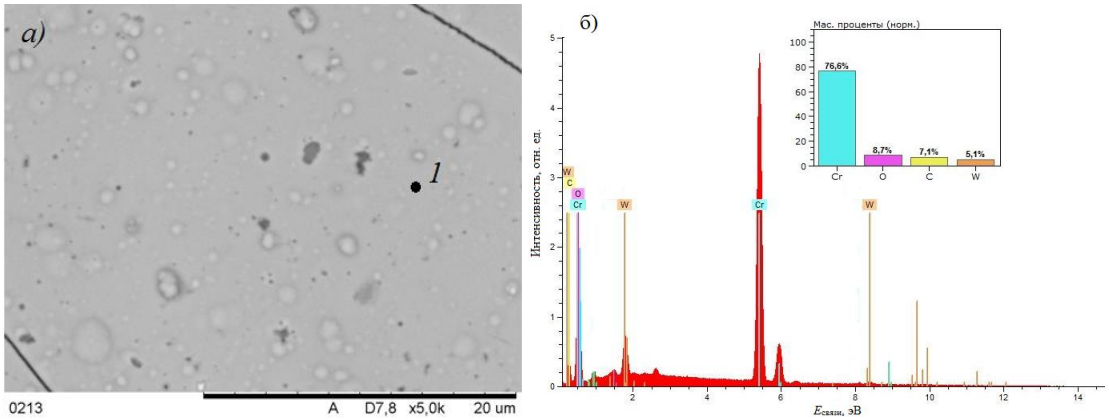

Рис. 3. Изображение поверхности осадка Cr–C–W, полученного электролизом (45 °С, i = 0.25 А/см^2) (*а*) и данные локального микрорентгеноспектрального анализа в точке *1* (*б*).

На рентгеновском фотоэлектронном спектре высокого разрешения для полученного материала (глубина ~ 20 нм) видно, что хром включается в состав катодного осадка в

металлическом состоянии (рис. 4 *а*). Большое количество углерода в катодных осадках может быть вызвано тем, что при электроосаждении происходит образование карбидов хрома. Образование карбидов подтверждается спектрами высокого разрешения углерода C 1*s* (рис. 4 *б*). Появление пика при $E_{св}$ 286 эВ вызвано углеродом, химически связанным с кислородом и соответствующим фрагменту C=O карбонильной группы ДМФА. Остальной углерод ($E_{св}$ ~285 эВ), зафиксированный на спектре РФЭС, соответствует C_xH_y (маловероятно, что на глубине ~20 нм этот пик вызван адсорбированными углеводородами, с бóльшей долей вероятности его можно отнести к метильным группам молекул ДМФА). Очевидно, что в процессе электролиза происходит глубокая деструкция молекул диметилформамида. Спектры высокого разрешения для линий W $4f_{7/2}$ и $4f_{5/2}$ показывают, что уже на глубине ~20 нм весь вольфрам находится в степени окисления 0 (рис. 4 *в*). Это может соответствовать как металлическому вольфраму, так и его карбидам.

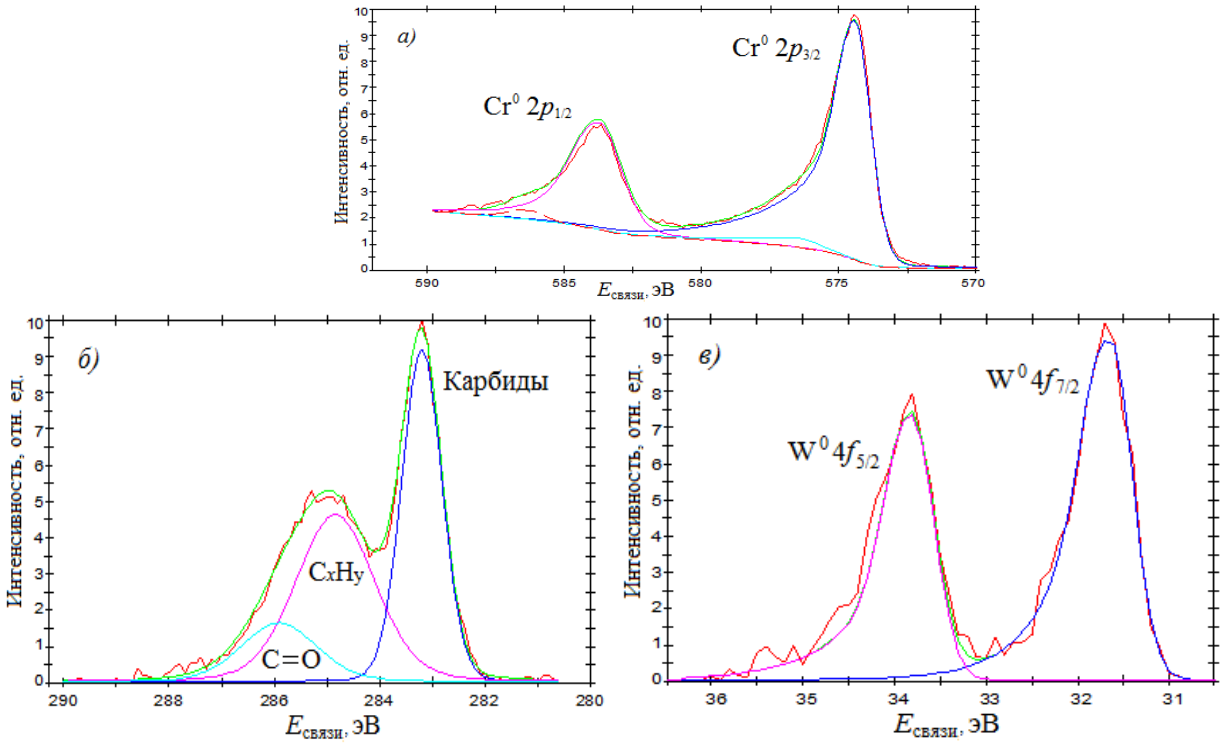

Рис. 4. Спектры РФЭС высокого разрешения: *а* – Cr 2*p*, *б* – C 1*s*, *в* – W 4*f*. Аналитическая глубина ~ 20 нм.

Однако полученные рентгеновские фотоэлектронные спектры свидетельствуют о том, что при электроосаждении происходит глубокое восстановление соединений хрома и вольфрама, приводящее к включению этих элементов в состав катодного осадка в нулевой степени окисления.

В полученном катодном осадке вольфрам находится исключительно в нулевой степени окисления: его окисленные формы зафиксированы лишь в тонком поверхностном слое толщиной менее 20 нм и, очевидно, образовались из-за контакта образца, покрытого сплавом, с атмосферным воздухом уже после электролиза. Глубина восстановления соединений

вольфрама, прежде всего, определяется значением электродного потенциала, устанавливающегося в процессе электролиза. При электроосаждении сплава Cr–C–W соединения вольфрама включаются в состав образующейся приэлектродной «пленки». Измерения, проведенные в потенциостатических условиях, показали, что при увеличении отрицательного значения потенциала электрода содержание вольфрама в них несколько уменьшается (рис. 5, кр.*1*). По-видимому, в области потенциалов электроосаждения сплава парциальная плотность тока электроосаждения хрома *i* (Cr) при смещении потенциала в сторону более отрицательных *E* увеличивается в большей степени по сравнению с *i* (W). Содержание углерода в катодном осадке (рассчитанное по данным рентгеноспектрального микроанализа) практически не зависит от значения потенциала (рис. 5, кр.*2*).

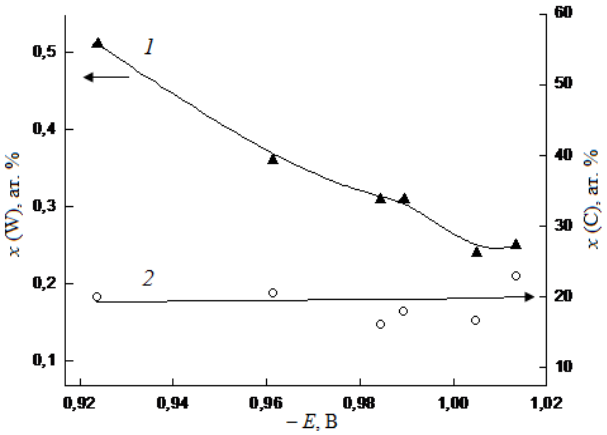

Рис. 5. Зависимость содержания волфрама (*1*) и углерода (*2*) в катодном осадке от потенциала осаждения (по данным микрорентгеноспектрального анализа).

В главе 3.3 **(«Коррозионно-электрохимические свойства покрытий Cr-C-W, полученных электролизом»)** описаны исследования по определению коррозионной стойкости сплавов Cr–C–W, полученных электролизом из растворов, содержащих соединения Cr(III).

Согласно данным РФЭС катодные осадки содержат значительное количество углерода, находящегося, главным образом, в виде карбидов. Этот факт является общим для покрытий, полученных из растворов на основе соединений трехвалентного хрома. Коррозионные свойства Cr–C покрытий отличаются от металлического, полученного из электролитов, содержащих Cr(VI). Количество углерода в катодных осадках Cr–C–W и Cr–C были одинаковы. Проведенный рентгенофазовый анализ катодных осадков Cr–C–W показал, что они, как и хромовые покрытия, полученные из аналогичного раствора, содержащего все компоненты, кроме вольфрамата натрия, являются рентгеноаморфными. Классической дифракционной картины не наблюдалось, обнаружен лишь сильно размытый рефлекс при 2θ = 42.5°. Рентгеноаморфность полученных материалов связана с отсутствием дальнего порядка в структуре полученного материала или крайне малым размером области когерентного рассеяния (ОКР), что может обеспечить их высокую коррозионную стойкость.

В 0.5 М растворе серной кислоты Cr–C–W и Cr–C покрытия, полученные из водно-диметилформамидных растворов, устойчивы при анодной поляризации вплоть до потенциала 1.15 В.

Введение небольшого количества хлорид–ионов (0.01 моль/л) в состав коррозионной среды вызывало активное растворение хрома при E > 0.15 В. Этот процесс приводит к практически полному разрушению хромовых покрытий. Покрытия Cr–C–W, содержащие небольшое количество вольфрама (0.6 ат.%), обладают гораздо большей коррозионной стойкостью в растворе H_2SO_4 в присутствии хлорид-ионов (до 0.5 М), по сравнению с Cr–C. Активирующее действие хлорид-ионов на процесс анодного растворения осадков Cr–C–W в области потенциалов 0.15 – 1.15 В практически не проявляется. Следовательно, можно сделать вывод, что введение вольфрама в состав катодных осадков хрома, полученных из электролитов на основе хлорида хрома(III), существенно увеличивает их коррозионную стойкость в хлоридсодержащих средах в анодной области потенциалов.

Высокая коррозионная стойкость исследуемых катодных осадков Cr–C–W также наблюдается и при стационарных (бестоковых) потенциалах во всех исследуемых растворах (табл. 1).

Таблица 1. Пределы области потенциодинамических измерений

Раствор	ΔE (Cr–C), В отн. СВЭ	ΔE (Cr–C–W), В отн. СВЭ
0.5 М NaCl	–0.40 –0.05	–0.40 0.00
0.5 М H_2SO_4	–0.19 0.08	–0.17 0.20
0.5 М H_2SO_4 + 0.5 М NaCl	–0.17 0.10	–0.13 0.20
1.0 М HCl	–0.19 0.12	–0.10 0.12

Для оценки скорости коррозии были построены поляризационные диаграммы для Cr−C–W/GC-электродов. Толщина исследуемых покрытий составила ~10 мкм. Исследования были проведены в нескольких коррозионных средах.

В некоторых случаях тафелевские области на поляризационных кривых не были четко определены. Что является типичной ситуацией для Cr–C и Cr–C–W покрытий. Таким образом, по поляризационным диаграммам можно оценить только приближенные значения токов коррозии и сравнить их для Cr–C и Cr–C–W покрытий.

В 0.5 М небуферируемом растворе хлорида натрия токи на диаграмме коррозии (рис. 6 *а*) сопоставимы с данными, приведенными в для сплава Cr–W–C, полученного искрово-плазменной технологией. Исследованные в настоящей работе покрытия содержали ~0.6 ат.% W, что значительно меньше, чем в приводимых в литературе данных для сплавов хром–вольфрам, полученных неэлектрохимическими методами. Следовательно, существенного ингибирования коррозионных процессов в хлоридсодержащих средах можно достигнуть и при значительно меньших содержаниях вольфрама в составе сплава. Это

согласуется с предположением, что в процессе коррозии на поверхности сплавов хром-вольфрам формируется тонкий слой, обогащенный соединениями вольфрама, который и способствует уменьшению скорости их растворения. В таком случае для получения защитных покрытий может быть использовано электроосаждение из растворов, которое является более простым методом по сравнению с искрово-плазменной технологией.

Токи коррозии Cr−C−W -покрытий в кислых средах (H_2SO_4, pH ≈ 0) также невелики (рис. 6 *б*, 6 *в*) и незначительно увеличиваются при введении хлорид-ионов в состав коррозионной среды в больших (0.5 моль/л) концентрациях. В растворе HCl (1.0 моль/л) скорость коррозии не превышает 10^{-5} А/см^2 (рис. 6 *г*).

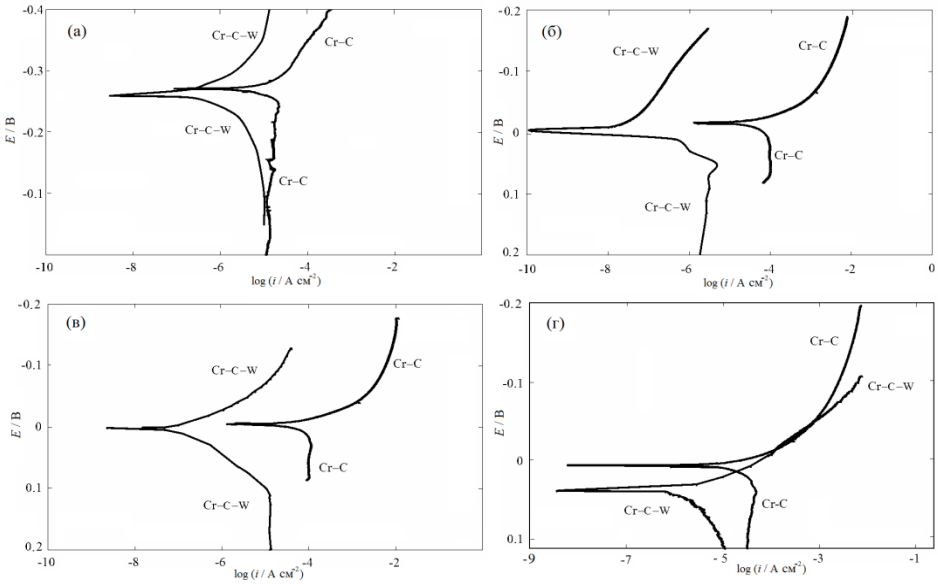

Рис. 6. Поляризационные диаграммы Cr–C–W -покрытий в различных коррозионных средах: *а* – 0.5 M NaCl, *б* – 0.5 M H_2SO_4, *в* – 0.5 M H_2SO_4 + 0.5 M NaCl, *г* – 1.0 M HCl.

Обращает на себя внимание тот факт, что анодные поляризационные кривые, построенные в полулогарифмических координатах, напоминают анодные поляризационные кривые чистого вольфрама в этих коррозионных средах. Это также косвенно свидетельствует о том, что в процессе коррозии на поверхности сплава формируется слой, характеризующийся высоким содержанием соединений W.

Сравнение поляризационных диаграмм показало, что скорости коррозии для Cr−C–W покрытий ниже, чем для Cr−C осадков во всех агрессивных растворов.

Для более детального изучения коррозионной стойкости сплавов хром-вольфрам были проведены длительные эксперименты в исследуемых коррозионных средах. Полученные образцы выдерживали в коррозионной среде в течение 60 дней, с последующим анализом коррозионной среды (табл. 2). Количество продуктов коррозии было низким, что указывает на высокую коррозионную стойкость Cr–C–W покрытий.

Для того чтобы объяснить высокую коррозионную стойкость осажденных сплавов, значительный интерес представляет исследование изменений, происходящих в химическом

составе поверхностных слоев покрытий Cr–C–W после их длительной выдержки в коррозионной среде. В настоящей работе медные образцы с нанесенным покрытием Cr–C–W (~10 мкм) подвергали испытаниям в камере солевого тумана в течение 1 месяца.

Таблица 2. Концентрации Cr и W в агрессивных растворах и средние толщины оксидных слоев после длительной коррозии для сплава Cr–C–W

Раствор	Концентрация элементов в коррозионной среде, мг/л		Средняя толщина оксидных слоев, образующихся в процессе (из данных РФЭС), нм
	Cr	W	
0.5 M NaCl	0.3	<0.2	7.0
0.5 M H_2SO_4	6.0	<0.2	3.0
0.5 M H_2SO_4 + 0.5 M NaCl	3.0	<0.2	5.0
1.0 M HCl	8.0	~0.5	5.0

Визуальных изменений состояния поверхности исследуемых сплавов за это время не обнаружено. После проведения коррозионных испытаний химический состав поверхностных слоев покрытий Cr–C–W был определен методами РФЭС и ВИМС.

Из обзорных спектров РФЭС видно, что вольфрам был обнаружен на всех исследованных аналитических глубинах. Однако его количество в поверхностных слоях покрытия, соответствующих временам травления 0 – 90 с, выше по сравнению со средним объемным значением (~ 0.6 ат.%).

Следовательно, предположение о том, что в процессе коррозии происходит концентрирование соединений вольфрама на поверхности сплавов хром-вольфрам, в целом, подтверждается.

Следует отметить, что данные РФЭС, полученные для образцов после испытаний в коррозионных растворах (смотри выше) и после коррозионных испытаний в камере солевого тумана, были аналогичными.

Более детально валентное состояние элементов в поверхностных слоях осадков может быть определено методом вторично-ионной масс-спектрометрии. В работе проводили анализ как положительных, так и отрицательных вторичных ионов, эмитированных с поверхности образца.

Анализ положительных ионов позволил идентифицировать ионы частицы Cr^+, Cr_2^+, Cr_2Cl^+, W^+, $Cr_3O_2^+$, анализ в отрицательных ионах – частицы CrO_2^-, WO_2^-, W^-. Это подтверждает предположение, что в состав защитной пленки, образующейся на поверхности образца, входят как оксиды хрома и вольфрама, так и эти металлы в нулевой степени окисления. Характерно, что после травления образца количество вольфрамсодержащих частиц уменьшается примерно в 3 раза, что совпадет с данными РФЭС и свидетельствует о

формировании на поверхности сплава защитного слоя, обогащенного вольфрамом и его оксидными соединениями.

Выводы

1. Предложен состав раствора для электроосаждения сплава Cr–C–W, обладающего высокой коррозионной стойкостью и содержащего до 34 ат.% углерода и 0.6 ат.% вольфрама:

$CrCl_3 \times 6H_2O$	1.0М (266.5г/л);
$Na_2WO_4 \times 2H_2O$	0.05М (330г/л);
H_2O:ДМФА	до 1л.
1:1 (по объему)	

2. Осаждение Cr–C-покрытий, легированных вольфрамом (до 0.6 ат.%), возможно из водно-диметилформамидных растворов как в гальваностатическом, так и потенциостатическом режиме. В гальваностатическом режиме электролиза в разработанном растворе происходит снижение скорости электроосаждения сплава.

3. Процесс электроосаждения хрома из растворов его трехвалентных соединений может быть описан в предположении о формировании в прикатодной области «пленки», состоящей из продуктов гидролиза соединений Cr(III). Однако при длительном электролизе в прикатодном слое накаливаются соединения Cr(II), характеризующиеся более высоким pH гидроксидообразования. Это приводит к частичному растворению «пленки» и снижению скорости электроосаждения металла во времени.

4. Исследована кинетика электровосстановления хрома из растворов его двухвалентных соединений. Потенциалы электровосстановления Cr(II) близки к потенциалам электровосстановления хрома из растворов Cr(III). Качественные осадки металла из водно-диметилформамидных электролитов на основе соединений Cr(II) можно получить в достаточно узком интервале потенциалов от –0.92 В до –1.0 В.

5. Для обеспечения устойчивого во времени электроосаждения хрома необходимо поддерживать постоянным потенциал на границе электрод–«пленка».

6. Из водно-органического раствора, содержащего диметилформамид и хлорид хрома (III), осаждаются покрытия хром-вольфрам, содержащие до 0.6 ат.% вольфрама. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии при электролизе происходит глубокое восстановление соединений хрома и вольфрама, а соединения, соответствующие продуктам неполного восстановления Cr(III) и W(VI), в катодном осадке отсутствуют.

7. Электроосаждение сплава Cr–C–W происходит в области сильно отрицательных потенциалов катода (E < –0.92 В). Этим, по-видимому, и объясняется восстановление соединений вольфрама до металлического состояния. Содержание вольфрама в полученных катодных осадках зависит от соотношения парциальных плотностей тока электроосаждения

вольфрама и хрома и несколько уменьшается при смещении потенциала осаждения в отрицательную сторону.

8. Введение вольфрама даже в небольших количествах в состав покрытий, полученных электроосаждением из водно-диметилформамидных растворов на основе хлорида хрома (III), приводит к существенному увеличению их коррозионной стойкости в хлоридсодержащих средах. Что позволит применять полученный сплав в качестве коррозионностойкого защитного покрытия для стальных деталей с подслоем меди и никеля.

9. В процессе выдержки осадков Cr–C–W в хлоридсодержащих коррозионных средах на поверхности сплава образуется поверхностный слой, обогащенный вольфрамом и его соединениями. Формирование этого слоя, по-видимому, и приводит к существенному снижению скорости коррозии.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Статьи в журналах перечня ВАК:

1. Демаков А. Г., **Павлов Л. Н.**, Реформатская И. И., Виноградов С. С., Кудрявцев В. Н. Электроосаждение сплава Fe-Cr-Mo-Ni из комплексного электролита на основе Cr(III) с соединениями Mo промежуточной степени окисления // Гальванотехника и обработка поверхности. Т.18. №3. 2010. С.27–32.

2. Кузнецов В. В., **Павлов Л. Н.**, Винокуров Е. Г., Филатова Е. А., Кудрявцев В. Н. Электроосаждение сплава хром-вольфрам из водно-органических растворов содержащих диметилформамид // Электрохимия. Т.51. №2. 2015. С.1–6.

3. Kuznetsov V. V., **Pavlov L. N.**, Vinokurov E. G., Filatova E. A., Kudryavtsev V. N. Corrosion resistance of Cr–C–W alloys produced by electrodeposition // J Solid State Electrochem. 19. 2015. P.2545–2553.

Тезисы докладов на международных конференциях:

1. Демаков А. Г., **Павлов Л. Н.**, Реформатская И. И., Кудрявцев В. Н. Электроосаждение сплава хром-железо-молибден из электролитов, содержащих хром в соединениях Cr(III) // 7-я Международная конференция «Покрытия и обработка поверхности»: сборник тезисов докладов «Последние достижения в технологиях и оборудовании». М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2010. С.28–30.

2. **Павлов Л. Н.**, Тихонова К. А., Кудрявцев В. Н. Электроосаждение сплава Ni-Cr-W // Успехи в химии и химической технологии: сборник научных трудов. Том XXVI. №8. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2012. С.11–14.

3. **Павлов Л. Н.**, Ветлугин Н. А., Кудрявцев В. Н. Электроосаждение сплава Cr-W // Успехи в химии и химической технологии: сборник научных трудов. Том XXVII. №7. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2013. С.59–63.

4. **Павлов Л. Н.**, Ветлугин Н. А., Кудрявцев В. Н. Электроосаждение сплава Cr-W // 10-я Международная конференция «Покрытия и обработка поверхности»: Сборник научных трудов. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2013. С.66–67.

5. **Павлов Л. Н.**, Кузнецов В. В., Винокуров Е. Г. Электроосаждение сплава Cr-W из водно-органических растворов хлорида хрома (III) // Специализированная экспозиция и конференция «Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании»: сб. науч. тр. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2014. С.53–54.

6. **Павлов Л. Н.**, Кузнецов В. В. Коррозионная стойкость электролитических покрытий Cr–C–W // Конференция «Физико-химические основы разработки новых материалов и инновационных технологий»: материалы конф. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2016. С.6–54.

Автор выносит благодарность своему научному руководителю д.х.н. Винокурову Е. Г. и д.х.н. Кузнецову В. В.. А также друзьям, коллегам, учителям и всему коллективу кафедры Технологии электрохимических производств РХТУ им. Д. И. Менделеева за помощь и поддержку в работе. Особую благодарность автор выражает своему учителю Кудрявцеву В.Н..