

На правах рукописи



Демаков Александр Геннадьевич

**Электроосаждение защитно-декоративных
покрытий хромом и его сплавами из
растворов, содержащих Cr(III)**

**05.17.03 – технология электрохимических процессов
и защита от коррозии**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук**

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре технологии электрохимических процессов
Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель

доктор химических наук, доцент
Кузнецов Виталий Владимирович
доцент кафедры общей и неорганической
химии Российского химико-технологического
университета имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Ваграмян Тигран Ашотович
заведующий кафедрой материаловедения и
защиты от коррозии Российского химико-
технологического университета
имени Д.И. Менделеева

кандидат технических наук
Скопинцев Владимир Дмитриевич
старший научный сотрудник кафедры химии
Московского государственного медико-
стоматологического университета
имени А.И. Евдокимова

Ведущая организация:

Ивановский государственный химико-
технологический университет

Защита состоится 18 декабря 2013 в 12.00 на заседании диссертационного
совета Д 212.204.06 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, Москва,
Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан « » ноября 2013 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета



Новиков В.Т.

Актуальность работы.

Для электроосаждения защитно-декоративных покрытий хромом обычно используют растворы, содержащие соединения Cr(VI), в частности, хромовый ангидрид. Такие электролиты высокотоксичны, что создает трудности при их практическом использовании, а также при обезвреживании сточных вод гальванического производства. По этой причине крайне привлекательной выглядит возможность замены электролитов, содержащих хромовый ангидрид, на растворы на основе соединений Cr(III). Однако, несмотря на это, электролиты, содержащие соли трёхвалентного хрома, до сих пор почти не используются на практике. Это связано с нерешённостью следующих проблем «трёхвалентного» хромирования: сложностью состава применяемых растворов, плохой воспроизводимостью результатов электроосаждения, узкими интервалами рабочих значений pH и плотностей тока. В связи с этим актуальной является задача разработки состава электролита хромирования на основе соединений Cr(III), который был бы относительно устойчив в работе и мог бы в дальнейшем быть применён в прикладной гальванотехнике.

Кроме электроосаждения металлического хрома, практический интерес представляют процессы получения сплавов на его основе. Для этих целей также перспективно применение электролитов, содержащих Cr(III), поскольку это существенно расширяет круг возможных систем, которые могут быть получены методами гальванотехники. С точки зрения противокоррозионной защиты перспективными представляются сплавы, содержащие хром, никель и молибден, поскольку, согласно литературным данным, металлургические сплавы этого состава обладают высокой коррозионной стойкостью во многих коррозионных средах, в частности, в присутствии в растворе Cl⁻-ионов, т.е. в условиях, когда чистый хром является неустойчивым. Электроосаждение сплавов молибдена из водных растворов – чрезвычайно сложная и не до конца решённая задача. В настоящее время с помощью электролиза уверенно получают лишь сплавы Mo с металлами группы железа (Fe, Co, Ni). Разработка состава раствора, позволяющего провести электроосаждение тройных (Fe–Cr–Mo) и четверных (Fe–Ni–Cr–Mo) сплавов представляется перспективной.

Цель работы.

1. Разработать состав электролита хромирования на основе соединений Cr(III), обладающий высокой устойчивостью и стабильностью работы в относительно широком интервале pH и плотностей тока.

2. Разработать составы для электроосаждения сплавов Fe–Cr–Mo и Fe–Ni–Cr–Mo. Разработанные электролиты должны позволять получать покрытия, содержащие относительно большое количество хрома и хотя бы некоторое количество молибдена в металлическом состоянии.

Научная новизна.

1. Предложен состав сульфитного электролита «трёхвалентного» хромирования, позволяющий получать катодные осадки, включающие хром и серу.

2. Показано, что введение борной кислоты в состав глицинатных электролитов хромирования положительно воздействует на процесс электроосаждения хрома: улучшается внешний вид получаемых покрытий и повышается выход по току хрома.

3. Доказано, что хромовые покрытия, полученные из растворов, содержащих глицин и борную кислоту, обладают высокими коррозионной стойкостью и защитной способностью как в камере тепла и влаги, так и в камере солевого тумана.

4. Предложен состав электролита для осаждения сплавов Fe–Cr–Mo и Fe–Ni–Cr–Mo. Принципиальная новизна раствора для электроосаждения сплава Fe–Ni–Cr–Mo состоит в том, что он приготовлен с использованием соединений Mo(III).

Практическая ценность работы.

1. Разработан состав электролита «трёхвалентного» хромирования, из которого возможно получение коррозионностойких осадков Cr, устойчивых при испытаниях в камере солевого тумана.

2. Хромовые покрытия, осаждённые из раствора предложенного состава, по своим цветовым характеристикам близки к осадкам, полученным из стандартного электролита хромирования на основе CrO₃.

3. Сплав Fe–Ni–Cr–Mo, полученный электроосаждением, содержит до 30 мас. % хрома и молибден, что обеспечит их повышенную коррозионную стойкость в хлоридсодержащих средах.

На защиту выносятся:

1. Составы электролитов для электроосаждения защитно-декоративных хромовых покрытий: «сульфитный» электролит и электролит, содержащий глицин и борную кислоту.

2. Результаты модельных коррозионных испытаний хромовых покрытий, показывающие их высокую коррозионную стойкость как в камере тепла и влаги, так и в камере солевого тумана.

3. Разработка процесса электроосаждения сплавов Fe–Cr–Mo и Fe–Ni–Cr–Mo из растворов, содержащих соединения Cr(III).

Личный вклад автора

Автором лично проведены все эксперименты по подбору составов растворов, используемых для электроосаждения и по 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 XX, XXII Международной конференции молодых учёных по химии и химической технологии «МКХТ 2006», «МКХТ 2008» (Москва, 2006, 2008), 3, 5, 6 и 7 Международные конференции «Покрытия и обработка поверхности» (Москва, 2006, 2008, 2009, 2010), Международная промышленная выставка (Екатеринбург, 2008).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК. Опубликовано 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы и приложений. Общий объём работы ...132.. страниц машинописного текста, ...24.. таблиц, ...36.. рисунков, ..168.. ссылок.

Содержание работы

Литературный обзор. На основе анализа литературных данных обобщены составы растворов, применяемых для электроосаждения хрома из его трёхвалентных соединений. В состав таких растворов обязательно вводят лиганд, способный образовывать с Cr(III) координационные соединения, достаточно устойчивые для того, чтобы предотвратить выпадение в прикатодной области гидроксосоединений

хрома, но не слишком прочные, чтобы обеспечить возможность электроосаждения хрома с приемлемым выходом по току. Рассмотрено влияние состава раствора и условий электролиза на процесс хромирования. Показана целесообразность введения в раствор различных буферирующих систем. Также в литературном обзоре приведены сведения об электроосаждении различных сплавов хрома из электролитов Cr(III).

Методика исследований.

Во второй главе приведены составы растворов, применявшихся для электроосаждения хрома и его сплавов (таб. 1).

Таблица 1

Составы растворов и режимы для осаждения хромовых покрытий и сплавов хрома

Соединения	Концентрация, моль/л			
	1*	2*	3	4
KCr(SO ₄) ₂ •12H ₂ O	0,25	0,25-0,3	—	0,25-0,5
Cr ₂ (SO ₄) ₃ •6H ₂ O	—	—	0,25-0,3	—
NH ₂ CH ₂ COOH	0,5	0,5-0,6	1,4-1,6	0,5-1
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,25	0,5-0,75	—	—
HCOONa	0,5	0,5-0,66	—	0,5-1
Na ₂ SO ₃	0,25-0,35	—	—	—
H ₃ BO ₃	—	0,8-0,9	—	0,8-0,9
FeSO ₄ •7H ₂ O	—	—	0,12-0,13	0,1-0,15
Na ₂ MoO ₄ •2H ₂ O	—	—	0,025-0,035	0,02-0,03**
режимы осаждения	pH 3,5-5,5 t 18-28°C i 10-40 А/дм ²	pH 2,5-3,5 t 18-28°C i 3-7 А/дм ²	pH 2,3-2,6 t 38-45°C i 10-25 А/дм ²	pH 2,2-3,3 t 18-25°C i 1-10 А/дм ²

* электроосаждение проводили на никелевую подложку

** молибден присутствует в растворе в виде соединений Mo(III)

Описаны методики приготовления электролитов, химического анализа, выполненного рентгенофлуоресцентным методом, определения морфологии с помощью сканирующей электронной микроскопии, полярографических и структурных исследований, а также коррозионных испытаний в климатических камерах тепла и влаги и солевого тумана с оценкой коррозионных поражений по ГОСТ 9.311–87. Декоративные свойства хромовых покрытий (цветность) определяли на спектрофотометре X-rite SP62.

Структура покрытий исследовалась на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-4.

Результаты экспериментов и их обсуждение

1. Электроосаждение хромовых покрытий.

1.1. Электроосаждение хромовых покрытий из раствора, содержащего сульфит-ион.

Растворы, применяемые для электроосаждения хрома из растворов Cr(III) должны содержать восстановитель. Модельными восстановителями, исследованными в данной работе, являются соединения S(IV) (сульфит-ионы). Следует отметить, что из растворов, содержащих сульфиты, при электроосаждении могут быть получены осадки, включающие некоторое количество серы.

Для оценки химической устойчивости раствора, применяемого для электроосаждения, целесообразно оценить состояние сульфит-иона в растворе. При $\text{pH} < 2.0$ происходит образование неустойчивой сернистой кислоты, разложение которой приводит к образованию оксида серы (IV). В рабочей области pH (3.5 – 5.5) в растворе существуют гидросульфит-ионы. Дальнейшее увеличение pH приводит к разложению раствора, вызванному выпадением гидратированных оксидов Cr(III).

Полярографические исследования выявили способность HSO_3^- -ионов к электрохимическому восстановлению: на дифференциальных полярограммах появляется несимметричный максимум при потенциале ~ -0.95 В (с.в.э.). Присутствие гидросульфит-ионов в растворе влияет и на область потенциалов выделения хрома. Включение серы в состав катодных осадков, полученных на твёрдых электродах, подтверждается данными микрорентгеноспектрального анализа, полученными в ходе исследований их поверхности методом сканирующей электронной микроскопии.

Выход хрома по току в разработанном электролите составляет 0.5 – 2.0 %; при увеличении катодной плотности тока BT (Cr) возрастает, причём зависимость BT (Cr) = $f(i_{\text{кат}})$ проявляет тенденцию к выходу на постоянное значение (~ 2.0 %).

Цветовые характеристики полученных хромовых покрытий лишь немного уступают покрытиям, осаждённым из стандартного раствора на основе CrO_3 (таб. 2).

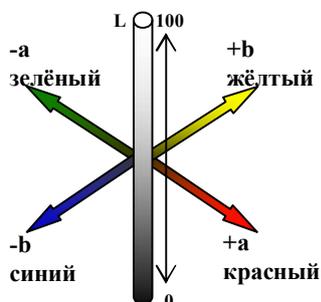
1.2 Электроосаждение покрытий из раствора, содержащего борную кислоту

Благоприятное воздействие борной кислоты на процесс электроосаждения хрома из растворов, содержащих соли Cr(III), обусловлено, по крайней мере, двумя причинами:

- буферированием прикатодного слоя;

- образованием разнолигандных координационных соединений в прикатодной области (адсорбированные интермедиаты на поверхности электрода или реакционноспособные частицы в прикатодном слое), из которых восстановление хрома до металла облегчено.

Таблица 2.



Цветовые характеристики хромовых покрытий, полученных из разработанных растворов и «шестивалентного» электролита

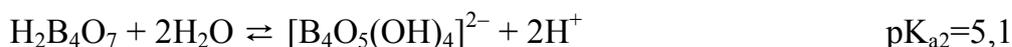
показатель	Электролит		
	Cr(VI)	с сульфитом	с борной кислотой
L	78,49	68,61	76,15
a	-0,99	-0,15	-0,17
b	+2,86	+1,7	+2,25

Буферирующее действие борной кислоты на процесс электроосаждения хрома, на первый взгляд, неочевидно, поскольку для равновесия

$B(OH)_3 + H_2O \rightleftharpoons B(OH)_4^- + H^+$ величина $pK_a=9,25$, поэтому свои буферные свойства $B(OH)_3$ проявляет в гораздо более щелочных растворах. Однако, учитывая то, что благоприятное воздействие борной кислоты на процесс электроосаждения хрома проявляется лишь в концентрированных по $B(OH)_3$ растворах, можно предположить следующую схему её буферного действия. Если $c(H_3BO_3)$ велика, то в растворе образуются различные полиборатные ионы по реакциям типа:



Тогда кислотно-основным равновесием, буферирующим прикатодную область может быть:



Высокие буферирующие свойства полученного раствора, содержащего глицин и борную кислоту в области pH 2.5 – 4.5 подтверждаются кривыми потенциометрического титрования, расчётное значение π составляет 235 ммоль экв/л.

Введение борной кислоты в состав раствора, применяемого для электроосаждения хрома, действительно несколько повышало катодный выход по току хрома. В ходе проведённых исследований было выявлено, что кривая зависимости $BT = f(i_{кат})$ имеет экстремальный характер (рис. 1). В области плотностей тока 4 – 6 А/дм² повышение рабочей плотности тока смещает потенциал

электрода в отрицательную сторону, что вызывает увеличение катодного выхода металла по току. Однако, повышение рабочей плотности тока выше 10 А/дм² приводит к существенному уменьшению величины ВТ. Это вызвано тем, что в таких условиях присутствие даже двух достаточно эффективных буферизирующих добавок (глицин, борная кислота) не может предотвратить нежелательное подщелачивание прикатодного слоя, вызванное интенсивным выделением водорода на катоде. Кроме того, увеличение рН приводит к образованию устойчивых глицинатных комплексов Cr(III), разряд которых затруднён.

Повышение рН раствора выше 3.5 также приводит к существенному снижению выхода по току (рис. 1), поэтому в практической работе с разработанным составом следует следить за тем, чтобы рН не поднимался выше этого значения.

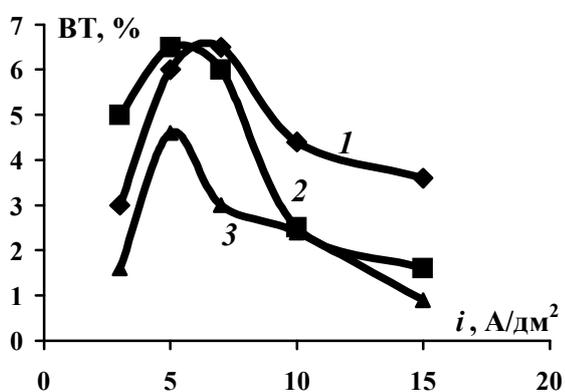


Рис. 1 Зависимость выхода по току хрома от плотности тока при различных рН раствора:
1 – 2,5; 2 – 3,1; 3 – 3,5

С целью оценки декоративных свойств осаждённых покрытий были получены их цветовые характеристики (таб. 2). Как видно из приведённых данных, цветовые характеристики полученных покрытий лишь незначительно отличаются от аналогичных, осаждённых из растворов, содержащих соединения Cr(VI).

Структура нанесённых на кобальтовую подложку покрытий была определена методом рентгеновской дифракции. Выбор

кобальтовой подложки был продиктован тем, что рефлексы кобальта и хрома не перекрываются. Из полученных дифрактограмм следует, что хром имеет кристаллическое строение (элементарная ячейка – объёмно-центрированная). Рефлексы хрома достаточно размытые, что свидетельствует либо о небольшом размере области когерентного рассеяния (ОКР), либо о существенных внутренних напряжениях в осадке.

Изучение морфологии полученных хромовых покрытий показало их микротрещиноватость (рис. 2), что, в принципе, является типичным для хромовых покрытий. Сквозные трещины в хромовых покрытиях могут вызвать существенное уменьшение их защитной способности. С другой стороны, трещины в хромовых покрытиях могут быть и полезными, повышая износостойкость в результате

впитывания смазки.

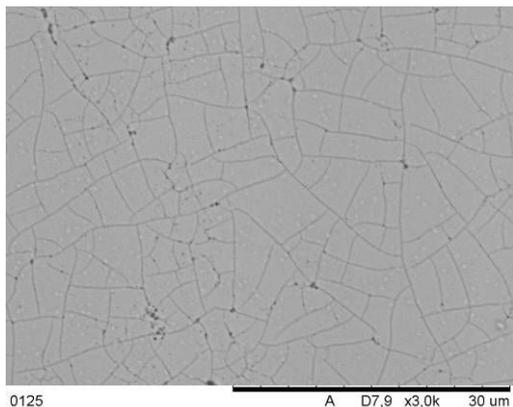


Рис. 2 Морфология хромового покрытия, полученного из раствора №2 (таб. 1)

Анодное поведение хромовых осадков было исследовано путём снятия анодных поляризационных кривых в потенциодинамических условиях (скорость развертки потенциала 2 мВ/с). Осадки хрома были нанесены на платиновую подложку, считали, что в исследованной области потенциалов токи растворения платины пренебрежимо малы. Было обнаружено, что в 0.5 М растворе хлорида натрия не происходит пассивации хромовых покрытий. Существенные анодные токи ($>10^{-4}$ А/см²) наблюдались при $E > 0.1$ В (с.в.э.). Однако в процессе потенциостатирования при $E = 0.1$ В наблюдалось достаточно быстрое (за 300 с) снижение анодных токов до практически нулевых значений ($<10^{-5}$ А/см²), что позволяет рекомендовать применение разработанных покрытий в хлоридсодержащих средах вплоть до этого значения потенциала.

Климатические испытания получаемых покрытий проводились в камере тепла и влаги и соляного тумана. Подобные испытания и оценка коррозионных поражений по ГОСТ 9.311-87 позволяют оценить не только защитную способность и коррозионную стойкость, но и ухудшение внешнего (декоративного) вида покрытия.

Полученные данные убедительно показывают, что защитная способность хромовых покрытий, полученных из разработанного электролита, существенно выше по сравнению с покрытиями, осаждёнными из стандартного электролита хромирования на основе соединений Cr(VI). Высокая защитная способность покрытий сохранялась в течение 21 суток (рис. 3). Однако в процессе длительной экспозиции наблюдалась некоторая потеря блеска покрытий. Таким образом, разработанный электролит может быть рекомендован для осаждения защитных хромовых покрытий; рекомендовать их как декоративные можно лишь в относительно неагрессивных коррозионных средах, имитируемых камерой тепла и влаги.

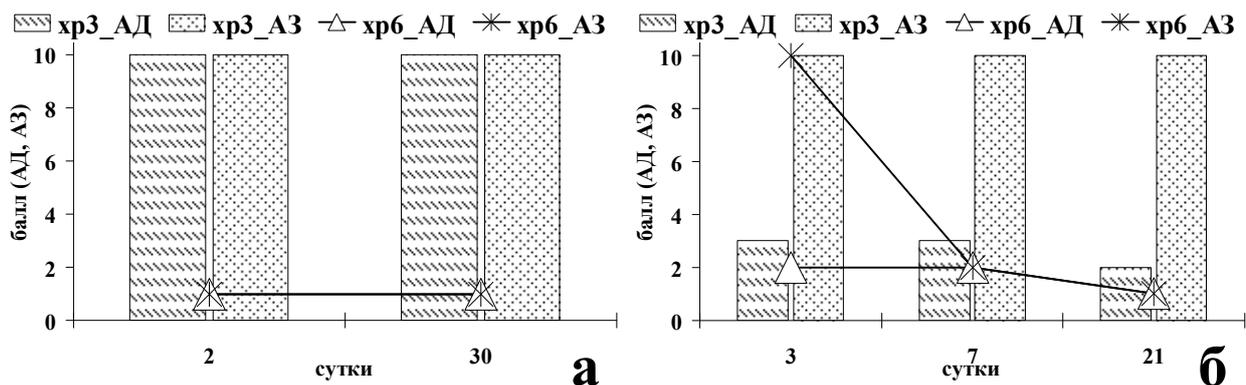


Рис. 3 Оценка коррозионных испытаний, проведённых в камере тепла и влаги (а) (материал основы образцов – сталь) и камере соляного тумана (б) (материал основы образцов – медь) по ГОСТ 9.311-78 хромовых покрытий толщиной 5 мкм, полученных из раствора №2 (xp3) (таб. 1) и из стандартного электролита шестивалентного хромирования (xp6).

(АД – оценочный балл декоративных свойств покрытия, АЗ – оценочный балл защитных свойств покрытия. Чем больше значение балла, тем лучше коррозионные свойства осадков)

2. Электроосаждение сплавов хрома из растворов Cr(III)

Одной из возможных областей применения процессов «трёхвалентного» хромирования может быть электроосаждение сплавов хрома, поскольку из стандартных растворов, содержащих Cr(VI), получение многих сплавов является затруднительным. В работе предпринята попытка получения сплавов Fe–Cr–Mo и Fe–Cr–Ni–Mo. Такой выбор сплавов был продиктован тем, что аналогичные системы, получаемые методами пирометаллургии, обладают повышенной коррозионной стойкостью в хлоридсодержащих средах. Известно, что молибден, включающийся в состав сплавов даже в количестве 1–2 ат. %, на порядок снижает скорость их коррозии в средах, содержащих Cl⁻-ионы из-за образования на поверхности металла монослоя (или доли монослоя) атомов молибдена, эффективно противодействующих коррозии.

2.1 Электроосаждение сплавов хрома из растворов, содержащих Mo(VI)

Первоначальные эксперименты были проделаны с использованием электролитов, содержащих соединения Cr(III). Молибдат натрия был добавлен к раствору № 3 (таб. 1). Из приготовленного раствора стало возможным получение сплавов Fe–Cr–Mo (осадков металлического вида) в интервале плотностей тока 10 – 25 А/дм². Содержание хрома в получаемых катодных осадках увеличивалось с возрастанием катодной плотности тока (таб. 3), достигая 30 – 33 масс. %. Содержание молибдена в

получаемых сплавах было невелико и составило 0.1 – 0.3 масс. %, несколько увеличиваясь при возрастании катодной плотности тока. Выход сплава по току несколько увеличивался в интервале 10 – 20 А/дм² и практически не изменялся при дальнейшем увеличении плотности тока, достигая ~ 30 %.

Таблица 3.

Составы сплавов, полученные из раствора №3 (таб. 1) при рабочих плотностях тока

i , А/дм ²	содержание компонентов в сплаве, масс. %		
	Fe	Cr	Mo
10	82-84	13-15	0,1-0,2
15	72-74	23-25	0,1-0,2
20	70-72	27-29	0,2-0,3
25	65-67	31-33	0,2-0,3

Существенным недостатком раствора, содержащего соединения Мо(VI), следует признать невозможность получения покрытий толщиной более 10 мкм. В процессе длительного осаждения наблюдается образование на катоде чёрного порошкообразного осадка, представляющего, по-видимому, гидратированный оксид молибдена (IV). Причины его образования в процессе длительного электролиза однозначно не установлены. Известно, что $MoO_2 \cdot nH_2O$ является продуктом неполного восстановления соединений Мо(VI), формирующимся на катоде в условиях недостаточно отрицательных значений электродного потенциала. Возможно, что в процессе длительного электролиза происходит существенное увеличение истинной площади поверхности электродного осадка. Это приводит к уменьшению фактических значений катодной плотности тока и, соответственно, к смещению электродного потенциала в область E неполного восстановления соединений Мо(VI). Такое предположение подтверждается потенциостатическими транзидентами (E, t - зависимостями при $i = const$) потенциала: в процессе длительного электролиза происходит смещение потенциала в область менее отрицательных E . Одним из возможных способов предотвращения образования оксида молибдена (IV) на катоде могло бы быть приготовление растворов на основе соединений Мо(III). Образование $MoO_2 \cdot nH_2O$ на катоде при электролизе таких растворов невозможно.

Следует отметить, что в растворах, содержащих хромокалиевые квасцы, осаждение сплавов Fe–Cr–Mo вообще оказалось невозможным. Образование слоя гидратированных оксидов молибдена протекало сразу же во всём исследованном интервале плотностей тока. Наблюдаемые различия, по-видимому, связаны с различным состоянием координационных соединений Cr(III) в растворах,

приготовленных на основе сульфата хрома (III) и хромокалиевых квасцов. В результате потенциалы электроосаждения хрома из таких растворов различны, что приводит к разным маршрутам электровосстановления Mo(VI).

Полученный сплав Fe–Cr–Mo ($i_{\text{осаждения}} = 25 \text{ А/дм}^2$) был подвергнут коррозионным испытаниям в камерах тепла и влаги (рис. 4а) и соляного тумана (рис. 4б). Оценку защитных и декоративных свойств покрытия проводили по ГОСТ 9.311-78. Полученные данные показали хорошие коррозионную стойкость и защитную способность полученного сплава в камере тепла и влаги (рис. 4а). С другой стороны, в камере соляного тумана наблюдалось постепенное снижение этих характеристик (рис. 4б).

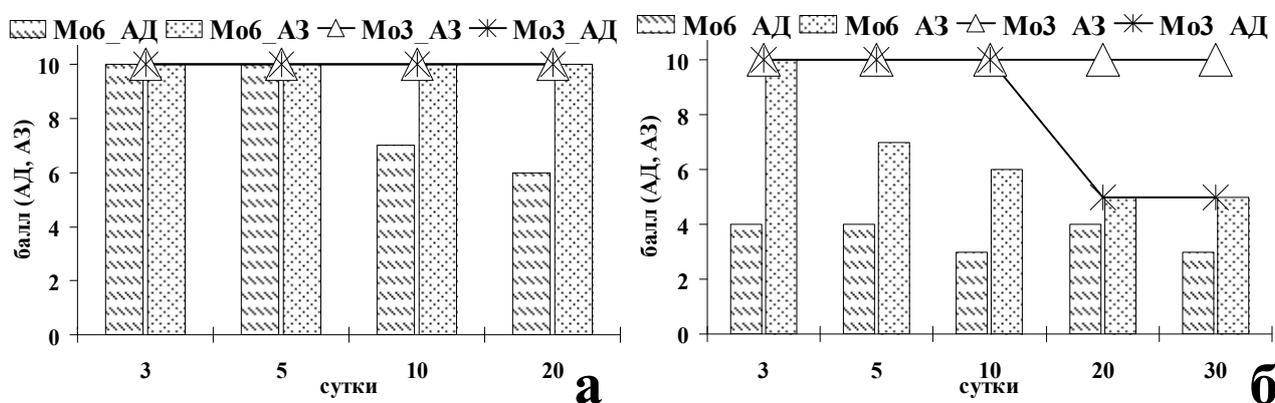


Рис. 4 Оценка коррозионных испытаний в камере тепла и влаги (а) и камере соляного тумана (б) по ГОСТ 9.311-78 сплавов хрома толщиной 10 мкм, полученных из растворов №3 (Мо6), 4 (Мо3) (таб. 1), при i 25 и 10 А/дм². Материал основы образцов – медь. (АД – оценочный балл декоративных свойств покрытия, АЗ – оценочный балл защитных свойств покрытия. Чем больше значение балла, тем лучше коррозионные свойства осадков)

На основании проведенных исследований был сделан вывод о том, что сплав Fe–Cr–Mo может быть получен электролизом водных растворов. Однако ряд недостатков (невозможность получения покрытия толщиной более 10 мкм, невысокая защитная способность в камере солевого тумана) заставляют искать другие составы для их электроосаждения. Одним из возможных путей решения этой проблемы могло бы быть использование для приготовления растворов соединений Mo(III). Кроме того, что из таких растворов невозможно катодное осаждение оксида молибдена (IV), необходимо отметить близость электронного строения комплексов Cr(III) и Mo(III). Это позволяет предположить, что в условиях, оптимальных для электроосаждения металлического хрома будет происходить и электровосстановление Mo(III), приводящее к образованию металлического Mo и к его включению в катодный

осадок.

2.2 Электроосаждение сплавов хрома из растворов, содержащих Mo(III)

Электролит для нанесения сплава Ni–Cr–Fe–Mo готовили путём добавления предварительно полученного раствора, содержащего соединения Mo(III), к раствору № 2 (таб. 1). Из состава этого электролита был предварительно исключён сульфат аммония, чтобы предотвратить образование относительно малорастворимых ассоциатов Mo(III) и аммония сложного состава. Раствор, содержащий соединения Mo(III) готовили химическим восстановлением солянокислого раствора, содержащего Mo(VI), порошком металлического никеля. Полноту восстановления контролировали методом йодометрического титрования.

Из предложенного электролита стабильно осаждались покрытия Ni–Cr–Fe–Mo, состав которых приведен в таб. 4. Следует отметить, что состав катодных осадков, полученных при $i = 7 - 10 \text{ A/дм}^2$, приближается к составу нержавеющей сталей, получаемых методами пирометаллургии и находящим применение в качестве коррозионностойких материалов.

Таблица 4

Составы сплавов, полученные из раствора №4 (таб. 1) при рабочих плотностях тока

$i, \text{A/дм}^2$	содержание компонентов в сплаве, масс.%			
	Fe	Cr	Mo	Ni
1	89-91	1-2	0,2-0,4	6-10
2	86-88	3-5	0,4-0,6	6-11
3	80-83	8-11	0,6-0,8	6-12
5	72-74	16-18	0,7-0,8	8-12
7	62-64	24-27	0,7-0,8	9-14
10	56-58	32-35	0,7-0,8	7-12

Из свежеприготовленного раствора в интервале плотностей тока $1 - 10 \text{ A/дм}^2$ удаётся получить покрытия Ni–Cr–Fe–Mo с высоким выходом по току, достигающим 90 %. Однако после проработки электролита, проводившейся в ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами, выход по току снижается до ~ 40 %. Возможно, что это вызывается частичным окислением соединений Mo(III) до эффективной степени окисления 3.2, происходящим в результате контакта электролита с атмосферным воздухом. Однако, дальнейшего окисления соединений молибдена кислородом воздуха не происходит, что было подтверждено данными химического анализа. Кроме того, следует учитывать, что при длительной работе разработанного электролита произойдет образование водородной «подушки» над

катодным пространством, что также будет препятствовать окислению соединений молибдена в промежуточных степенях окисления.

С увеличением отрицательного значения электродного потенциала (ростом катодной плотности тока) происходит возрастание содержания молибдена и хрома в сплаве. Обращает на себя внимание тот факт, что из разработанного электролита возможно осаждение покрытий с бóльшим содержанием молибдена по сравнению с растворами, приготовленными на основе соединений Mo(VI). Однако массовая доля молибдена в полученных катодных осадках все-таки остаётся низкой и не превышает 1 масс. %.

Рентгенофазовый анализ полученных материалов, проведённый порошковым методом, показал их кристалличность. На дифрактограммах были выделены рефлексы, соответствующие фазам CrFe (тип A2) и Mo₅Fe₁₈Cr₆ (тип A12). Размеры областей когерентного рассеяния, рассчитанные по формуле Шерера (разделение вкладов размера ОКР и внутренних напряжений было проведено по методу Вильямсона-Холла) составили 5 – 7 нм в интервале плотностей тока осаждения покрытия 3 – 5 А/дм². При увеличении плотности тока осаждения до 10 А/дм² размеры ОКР уменьшились вплоть до 1 нм, покрытие стало фактически рентгеноаморфным: на фоне рентгеноаморфного гало слабо различимы рефлексы, соответствующие кубической фазе CrFe (тип A2).

Исследование морфологии катодных осадков, выполненное методом сканирующей электронной микроскопии, показало их трещиноватость. Количество трещин в покрытии возрастает при увеличении катодной плотности тока осаждения.

Изучение анодного поведения полученных покрытий в 0.5 М серной кислоте, проведённое методом снятия анодных поляризационных кривых, показало, что токи растворения покрытия существенно уменьшаются при увеличении содержания хрома и молибдена в сплаве (рис 5). По этой причине для практического получения покрытий, обладающих высокой коррозионной стойкостью, можно рекомендовать использовать i в интервале 7 – 10 А/дм² (таб. 4). Необходимо отметить, что токи, зафиксированные на обратном ходе потенциодинамических поляризационных кривых (рис. 5, кр. 1', 2'), существенно ниже по сравнению с кривыми, полученными на прямом ходе (рис. 5, кр. 1, 2), что свидетельствует о пассивации полученного покрытия в указанной коррозионной среде. Область пассивного состояния сплава достаточно широкая и составляет 0.55 – 1.3 В.

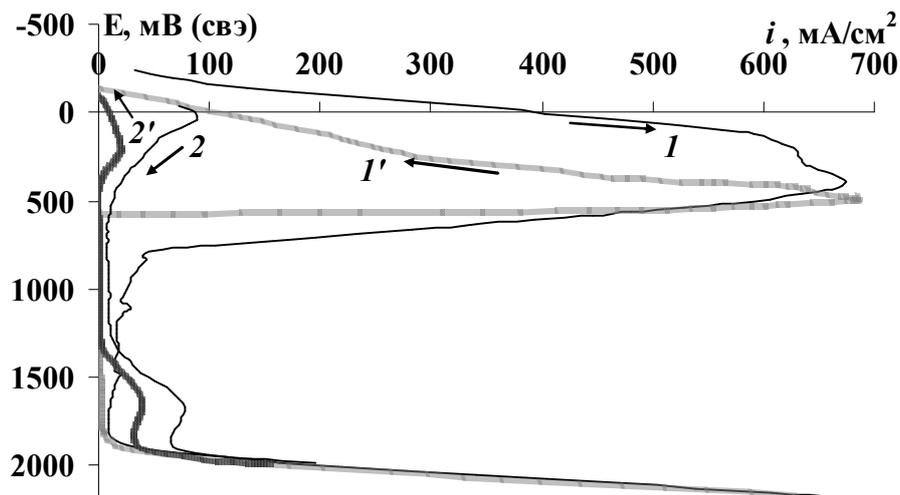


Рис. 5 Анодное поведение Pt/сплав электрода в 0,5M H₂SO₄ (кр. 1, 2 – прямой ход; кр. 1', 2' – обратный ход). Сплавы получены при $i, A/dm^2$: 1, 1' – 3, 2, 2' – 7.

Коррозионная стойкость и защитная способность покрытий исследовалась в камерах тепла и влаги (рис. 4а) и соляного тумана (рис. 4б). Полученные результаты свидетельствуют о хорошей коррозионной стойкости нанесённых покрытий в камерах солевого тумана и тепла и влаги. Следовательно, можно сделать вывод о том, что применение растворов, содержащих Mo(III) действительно имеет преимущества по сравнению с электролитами, содержащими Mo(VI): их защитная способность существенно выше.

ВЫВОДЫ

1. Предложен состав «сульфитного» электролита хромирования, из которого возможно электроосаждение металлического хрома. Полученные катодные осадки содержат значительное количество серы.

2. Разработан состав растворов «трёхвалентного хромирования», включающий борную кислоту и глицин. Из разработанных электролитов возможно осаждение хрома с приемлемым выходом по току, его цветовые характеристики не уступают хрому, осаждённому из стандартного электролита хромирования. Полученные покрытия имеют высокие показатели защитной способности, которые существенно превосходят эти показатели для покрытий, осаждённых из стандартных электролитов хромирования на основе Cr(VI).

3. Из растворов, содержащих соединения Mo(VI) возможно получение тройного сплава Fe–Cr–Mo, однако, защитная способность таких покрытий невысока.

4. Из растворов, содержащих Mo(III), возможно электроосаждение сплава Ni–Cr–Fe–Mo. Возрастание катодной плотности тока осаждения приводит к увеличению содержания хрома и молибдена в получающихся покрытиях.

5. Сплавы Ni–Cr–Fe–Mo, полученные электролизом, склонны к пассивации в растворах серной кислоты. Характеристики пассивного состояния значительно улучшаются при возрастании содержания хрома и молибдена в покрытиях.

6. Покрытия сплавами Ni–Cr–Fe–Mo, полученные из растворов, содержащих Mo(III) демонстрируют хорошую защитную способность в ходе модельных испытаний в камерах тепла и влаги и соляного тумана.

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^{3+} с соединениями Mo промежуточной степени окисления // Гальванотехника и обработка поверхности. 2010. Т.18, №3, с. 27-32.

2. **Демаков А.Г.**, Кузнецов В.В., Ляшенко С.Е., **Кудрявцев В.Н.** Разработка электролита для декоративного хромирования на основе соединений трёхвалентного хрома // Практика противокоррозионной защиты. 2013. №4 (70). с. 46-53.

Тезисы докладов на международных конференциях

XX, XXII Международной конференции молодых учёных по химии и химической технологии «МКХТ 2006», «МКХТ 2008» (Москва, 2006, 2008)

1. Наумова Т.Г., **Демаков А.Г.**, Павлов М.Р., Кудрявцев В.Н. Нанесение покрытий из комплексных электролитов на основе трёхвалентного хрома // Успехи в химии и химической технологии: Тез. докл. Международная конф.- 2006. 20, №9, с. 61-63.

2. Павлов М.Р., **Демаков А.Г.**, Кудрявцев В.Н. Декоративное хромирование из комплексных электролитов трёхвалентного хромирования // 3 Международная конференция «Покрытия и обработка поверхности», Москва, 2006: Сборник тезисов докладов «Качество, эффективность, конкурентоспособность». М.: ООО «ГЕО-ТЭК». 2006, с. 166-167.

3. **Демаков А.Г.**, Павлом М.Р., Виноградов С.С., Кудрявцев В.Н. Возможно ли применение электролитов на основе Cr(III) для декоративного хромирования // Международная промышленная выставка, Екатеринбург, 2008: Сборник тезисов

докладов «Инновационные технологии в промышленности уральского региона». М.: РХТУ. 2008. с. 27-30.

4. Новикова Е.Е., Павлов М.Р., **Демаков А.Г.**, Виноградов С.С. Сравнение комплексных электролитов трёхвалентного хромирования // 5 Международная конференция «Покрытия и обработка поверхности», Москва, 2008: Сборник тезисов докладов «Эффективность, качество, конкурентоспособность». М.: РХТУ. 2008. с. 80-83.

5. **Демаков А.Г.**, Сосенков Н.С., Павлов М.Р., Виноградов С.С., Кудрявцев В.Н. Электроосаждение хрома в присутствии неорганической буферной добавки // Успехи в химии и химической технологии: Тез. докл. Международная конф.- 2008. 22, №10, с. 70-71.

6. **Демаков А.Г.**, Павлов М.Р., Виноградов С.С., Кудрявцев В.Н. Электролит для декоративного хромирования // 6 Международная конференция «Покрытия и обработка поверхности», Москва, 2009: Сборник тезисов докладов «Последние достижения в технологиях и оборудовании». М.: РХТУ. 2009, с. 44-45.

7. **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 Международная конференция «Покрытия и обработка поверхности», Москва, 2010: Сборник тезисов докладов «Последние достижения в технологиях и оборудовании». М.: РХТУ. 2010, с. 28-30.

Автор выносит благодарность научному руководителю д.х.н. Кузнецову В.В., сотрудникам и отдельно коллективу Лаборатории материаловедения ФГУП ВНИИА им. Н.Л. Духова за проведение исследований морфологии покрытий с помощью сканирующей электронной микроскопии, коррозионных испытаний, а также за проведение химического анализа и толщины получаемых покрытий методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии; Лаборатории физико-химического анализа кафедры общей химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова за проведение рентгено-дифракционного анализа. А также своим 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.