

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель
д.х.н., проф. Винокуров Е. Г.

Москва – 2016

ВВЕДЕНИЕ	5
1.ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1. Свойства сплавов на основе хрома, содержащих вольфрам, и способы их получения	11
1.2. Теоретические основы электроосаждения сплавов.....	18
1.2.1. Термодинамические условия соосаждения металлов	18
1.2.2. Кинетика соосаждения примесей	21
1.2.3. Особенности кинетики электрохимической стадии при электроосаждении сплавов.....	24
1.3. Состояние ионов трехвалентного хрома в водных растворах и его роль при электроосаждении хрома	26
1.4. Различные взгляды на процесс электроосаждения хрома из трехвалентных соединений	30
1.4.1. Влияние модификационного состава координационных соединений Cr(III) на электрокристаллизацию хрома.....	31
1.4.2. Роль прикатодной пленки в процессе электроосаждения хрома из растворов его трехвалентных соединений	35
1.5. Влияние лигандов на процесс электроосаждения хрома из растворов его трехвалентных соединений	38
1.6. Составы электролитов, применяющихся для трехвалентного хромирования.....	41
1.7. Кинетика электровосстановления хрома из растворов его трехвалентных соединений	46
1.7.1. Процессы, протекающие на поверхности ртутного электрода.....	46
1.7.2. Процессы, протекающие на поверхности твердых электродов....	49
2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	57
2.1. Приготовление электролита	57
2.2. Подготовка катодов перед нанесением покрытий	59
2.3. Определение выходов по току.....	59

2.4. Поляризационные измерения	60
2.5. Определение морфологии полученных покрытий методом сканирующей электронной микроскопии	63
2.6. Ускоренные коррозионные испытания в камере соляного тумана .	63
2.7. Определение методом атомно-эмиссионной спектроскопии содержания хрома и вольфрама в водных средах после растворения и ускоренных коррозионных испытаний покрытий	64
2.8. Определение элементного состава и степени окисления элементов в поверхностных слоях методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	64
2.9. Определение ионного состава поверхностных слоев методом времяпролётной вторично-ионной масс спектроскопии	65
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	67
3.1. Закономерности электроосаждения хрома из водно-диметилформамидных растворов, содержащих соединения Cr(III)	67
3.1.1. Химический состав катодных осадков хрома.....	71
3.1.2. Оценка корректности использования величины $\frac{\Delta R}{R_0}$ для оценки состояния приэлектродной «пленки»	72
3.1.3. Электролиз раствора «трехвалентного» хромирования в гальваностатических и потенциостатических условиях. Влияние состояния приэлектродного слоя на процесс электроосаждения хрома	75
3.1.4. Электролиз растворов, содержащих соединения двухвалентного хрома.....	81
3.2. Электроосаждение сплава Cr–C–W	84
3.2.1. Морфология и химический состав катодных осадков	85
3.2.2. Валентное состояние элементов в полученных катодных осадках	87
3.2.3. Некоторые закономерности электроосаждения сплава Cr–C–W .	90
3.3. Коррозионно-электрохимические свойства покрытий Cr–C–W	92

3.3.1. Анодные поляризационные кривые	95
3.3.2. Токи коррозии электролитических осадков Cr–С–W	97
3.3.3. Состав поверхностных слоев после коррозионных испытаний .	100
ВЫВОДЫ	107
ПРИЛОЖЕНИЯ	109
ЛИТЕРАТУРА	119

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. 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 вольфрамом 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–С и Cr–С–W из водно-диметилформамидных растворов на основе соединений Cr(III).

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

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, 11 Международные конференции «Покрытия и обработка поверхности» (Москва, 2010, 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 5 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

На защиту выносятся

1. Закономерности электроосаждения Cr–С покрытий их водно-диметилформамидных растворов, содержащих CrCl₃. 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–С–W из водно-диметилформамидных растворов хлорида хрома(III).

3. Состав растворов для получения покрытий Cr–С–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.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Первые упоминания о нанесении хромовых покрытий из электролитов, содержащих соединения Cr(III), относятся к началу XX века. Попытки оптимизации условий электроосаждения, а также исследование механизма электровосстановления хрома были описаны в работах [1, 2, 3, 4]. Однако в то же время были обнаружены сложности проведения процесса «трехвалентного» хромирования: узкий интервал pH получения качественных покрытий, снижение выхода металла по току во времени электролиза, низкая стабильность растворов и т.д. По этой причине в дальнейшем от растворов на основе соединений Cr(III) было решено отказаться и были разработаны электролиты на основе Cr(VI) [5]. Однако в связи с возрастанием значимости экологических проблем исследователи вновь обратили свое внимание на менее токсичные [6] растворы, содержащие Cr(III). Кроме того, из электролитов, содержащих хром в степени окисления +3, возможно получение многочисленных сплавов хрома.

Проблемы, возникающие при практическом использовании электролитов на основе Cr(III), вызваны следующими причинами:

- низкими значениями pH гидроксидообразования солей трехвалентного хрома. Это приводит к образованию гидроксосоединений хрома в приэлектродном слое. Включаясь в катодный осадок, эти оксидные соединения ухудшают его качество и в ряде случаев являются причиной прекращения выделения металла;

- образованием в растворе электролита прочных кинетически инертных комплексов трехвалентного хрома. Разряд этих координационных соединений затруднен, протекает при сильно отрицательных потенциалах катода. Это является причиной относительно невысокого выхода по току хрома;

- необходимостью разделения катодной и анодной областей, вызванной возможностью образования Cr(VI) на инертном аноде в процессе электролиза;

- узким интервалом рабочих значений рН электролита, сложность обеспечения его устойчивой работы.

1.1. Свойства сплавов на основе хрома, содержащих вольфрам, и способы их получения

Высокая коррозионная стойкость хромовых покрытий обусловлена их пассивацией в ряде коррозионных сред, таких как серная и азотная кислоты, растворы щелочей и др. [7]. На поверхности хрома образуется тонкая (до 20 нм) прозрачная оксидная пленка, препятствующая растворению металла. Однако существенным недостатком хромовых покрытий является их нестойкость в присутствии хлорид-ионов. Преодолеть его можно легированием хрома небольшими количествами фосфора [8, 9, 10], углерода [11], молибдена, вольфрама, ниобия и др.[12, 13, 14].

Известно [15], что вольфрам является одним из наиболее коррозионно-стойких металлов. При обычных условиях вольфрам инертен к действию воды и воздуха, не взаимодействует с водородом и азотом. При низких температурах не реагирует с царской водкой, плавиковой, азотной, серной, а также соляной кислотами. Помимо перечисленных свойств вольфрам обладает самой высокой температурой плавления и высоким пределом прочности при растяжении среди металлов.

Несомненно, что свойства индивидуальных металлов, а именно хрома и вольфрама, должны в некоторой степени повлиять на свойства сплава при совместном включении в сплав.

На коррозионную устойчивость сплавов существенно влияют их химический и фазовый состав. Из фазовой диаграммы для системы Cr–W (рис. 1.1) видно, что Cr и W при температуре 500 °С образуют в широком интервале концентраций (от ~5 до 95 ат.%) несмешивающуюся систему [16]. Очевидно,

что такая же ситуация сохраняется и при более низких температурах, причем взаимная растворимость металлов друг в друге достаточно низка.

Электроосаждение вольфрама из водных растворов затруднено: при пропускании электрического тока через растворы, содержащие соединения W(VI), на катоде выделяются лишь оксиды W, содержащие металл в промежуточных (более низких, чем +6) степенях окисления. Одна из возможных причин, препятствующих электрокристаллизации металлического вольфрама, заключается в его очень прочной связи с кислородом. При электровосстановлении все химические связи W–O не разрываются, и катодный осадок содержит оксидные соединения.

Задача электроосаждения сплава хром-вольфрам достаточно сложна. В кислых растворах, которые применяются при электролитическом нанесении хромовых покрытий из растворов на основе соединений Cr(III), происходит образование вольфрамовой кислоты, что затрудняет приготовление электролита. Известно, что растворы, применяемые для электрокристаллизации хрома, должны содержать различные лиганды. Не исключено их комплексообразование с ионами вольфрама, что до какой-то степени позволит удержать W(VI) в растворе. Однако введение органических соединений в раствор, подвергаемый электролизу, влияет как на процесс электрокристаллизации хрома, так и на свойства получаемых при этом катодных осадков. В частности, продукты деструкции органических лигандов могут включаться в покрытие, что приведет к образованию в нем карбидов хрома. Такое явление широко описано в литературе [17, 18, 19]. По этой причине было бы более корректно рассмотреть трехкомпонентную систему Cr–C–W (рис. 1.2).

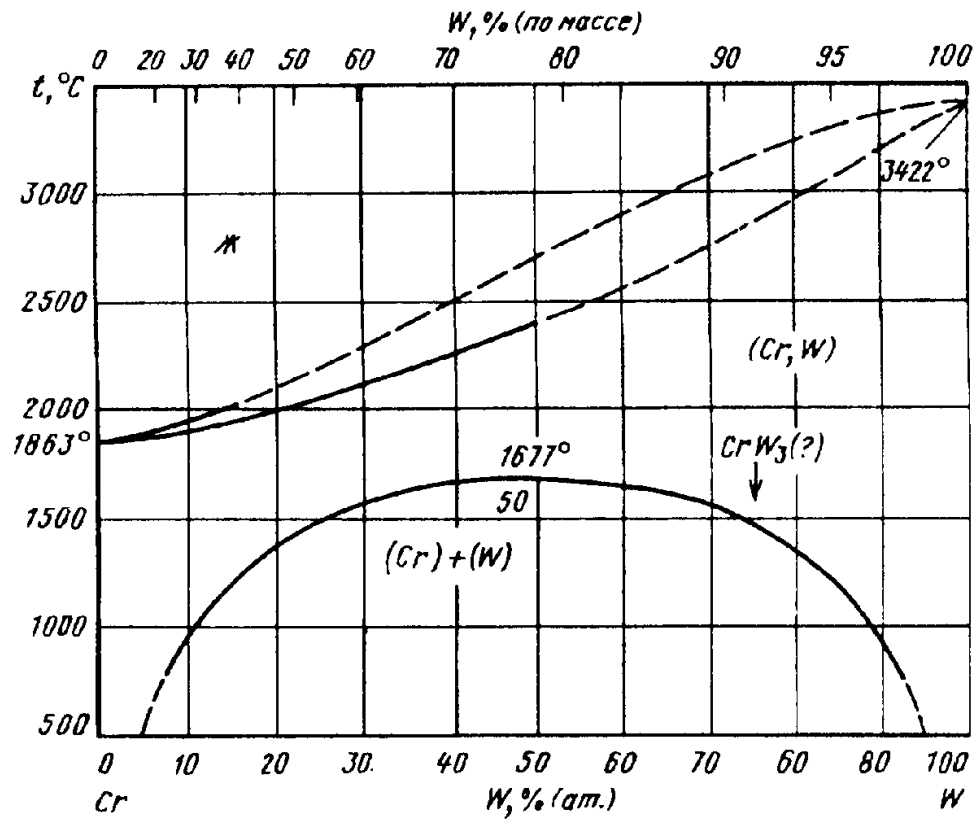


Рис. 1.1. Диаграмма состояния Cr–W

Из диаграммы состояния (рис. 1.2) этой трехкомпонентной системы следует, что карбиды хрома в системах Cr–C–W не имеют изотипных партнеров, растворяют лишь ограниченное количество вольфрама в своей решетке. Это накладывает существенное ограничение на содержание вольфрама в сплавах, получаемых электрокристаллизацией. В частности, растворимость в кубическом карбиде Cr_{23}C_6 около 10 мол.% фазы « W_{23}C_6 » [20, 21, 22].

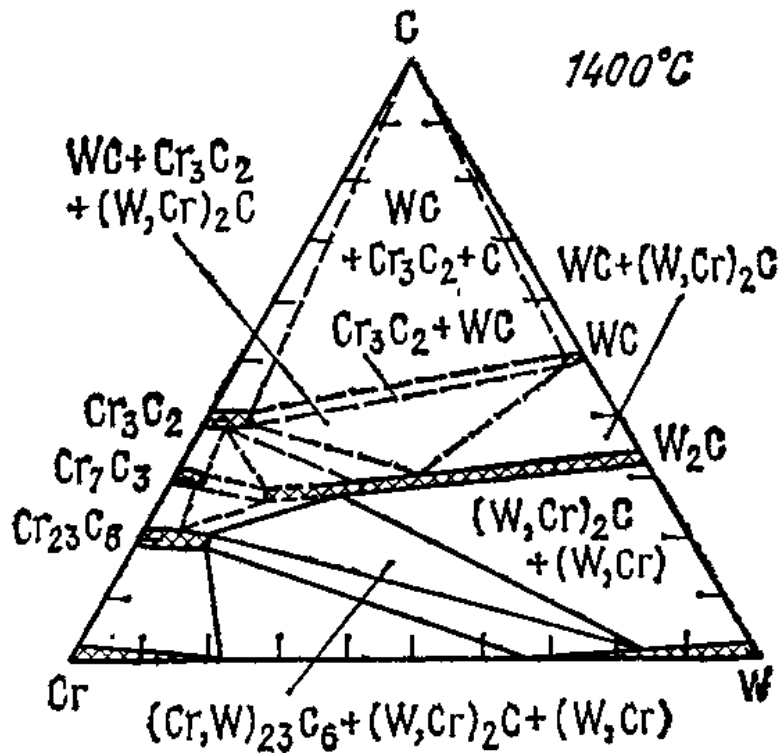


Рис. 1.2. Изотермическое сечение системы Cr–C–W при 1673 К

Сплавы хрома с молибденом или с вольфрамом относятся к рентгеноаморфным, что подтверждается данными рентгенофазового анализа в работе [23, 24]. Это может означать, что у сплава отсутствует дальний порядок или «эффективный размер частиц» очень мал, не более ~ 3 нм. В качестве аморфизаторов при электроосаждении могут выступать оксиды, гидроксиды, что довольно характерно при соосаждении хрома с тугоплавкими металлами. Образование данных аморфизаторов может быть связано с тем, что электроосаждение сплава сопровождается достаточно высокими перенапряжениями. Достоинством рентгеноаморфных сплавов может быть то, что они, как правило, являются очень твердыми по сравнению с микрокристаллическими покрытиями аналогичного состава, обладают достаточно высокой коррозионной стойкостью [25].

При протекании коррозионного процесса сплавов, легированных Mo или W, на поверхности таких сплавов предполагают [26] образование тонкого слоя, обогащенного соединениями Mo или W и препятствующего разрушению

металла. Например, при исследовании коррозионно-электрохимического поведения Cr–Ni–Mo-сплавов было найдено, что для снижения скорости их растворения в ~10 раз достаточно формирования на поверхности всего лишь монослоя атомов молибдена [26, 27].

Одним из возможных способов электровосстановления вольфрама до степени окисления 0 является его соосаждение с различными металлами (металлами-соосадителями). Наибольшее количество вольфрама в катодных осадках образуется в процессе совместного восстановления соединений W(VI) с ионами металлов триады железа (Fe, Co, Ni).

Большое количество работ [28, 29, 30] посвящено совместному осаждению Cr, W и Mo в тройные сплавы с элементом триады железа (Fe, Co, Ni). Однако включение относительно большого количества совместно осажденных Cr, W и Mo объясняется катализирующей [31] ролью металла из триады железа, где осаждение сплава протекает по радикально-пленочному механизму, так называемое «индуцированное» осаждение. Важно, что восстановление соединений вольфрама до металла возможно лишь при сильноотрицательных потенциалах катода. Возможно, что каталитическое воздействие металлов группы железа вызвано [32] образованием на катоде пленки интермедиата с низкой электропроводностью. По этой причине на катоде достигаются отрицательные потенциалы, необходимые для электровосстановления вольфрама до нулевой степени окисления.

При использовании для электроосаждения растворов, содержащих Cr(VI), не удастся получить покрытия, содержащие сколько-нибудь значительное количество вольфрама или молибдена. Так, в работах [33, 34] автор предлагает электролиты на основе Cr(VI) для электроосаждения сплавов Cr–W и Cr–Mo с содержанием W и Mo до 0.5 мас.%. В работе [35] предлагается электролит для получения хромовольфрамового сплава на основе Cr(VI), который частично восстанавливают химическим способом до Cr(III) в процессе приготовления. Содержание вольфрама в полученном сплаве

достигает 32 – 33 мас.%. Существенным недостатком данного электролита является высокая температура при электроосаждении (до 70 °С) и относительно низкая плотность тока (2.1 – 3.2 А/дм²). Авторы также утверждают, что полученный сплав обладает достаточной кислотоупорностью, т.е. коррозионной стойкостью. При комнатной температуре в течение 15 дней осадки не растворяются в обычных неорганических кислотах (HCl, HNO₃, H₂SO₄, HF).

Для получения сплавов хрома с металлами W/Mo можно использовать растворы на основе соединений Cr(III) [36, 37, 38, 39].

Обычно нанесение хромовых покрытий электрохимическим методом из электролитов на основе соединений Cr(III) ведут при низком pH [36, 37, 38, 39, 40, 41]. Необходимость создания высокой кислотности растворов, используемых для электроосаждения хрома, вызвана сильной гидролизуемостью соединений Cr(III). При таких условиях соединения W(VI) выпадают в виде вольфрамовой кислоты, а также происходит ухудшение качества покрытия.

Выпадение малорастворимых вольфрамовых кислот в осадок вызывает существенные сложности для электрохимического получения сплава хром-вольфрам или Cr–C–W, связанные с невозможностью приготовления раствора электролита. Эта проблема, в принципе, может быть решена двумя способами.

Во-первых, приготовлением метастабильных растворов, содержащих W(VI). Такой подход был реализован, например, в [42] для создания перезаряжаемых пленок вольфраматов на поверхности платинового электрода. Однако системы, применяемые для осаждения сплава хром-вольфрам, являются гораздо более сложными, и неизвестно, будет ли пересыщенный по W(VI) раствор устойчивым в таких условиях. Кроме того, метастабильные растворы вольфраматов устойчивы в течение нескольких часов. Для реализации электрохимических технологий желательно работать с более стабильными системами.

Во-вторых, введением в раствор лигандов, образующих устойчивые координационные соединения с W(VI). С точки зрения координационной химии [43] W(VI) способен образовывать координационные соединения с полидентантными лигандами с донорными атомами кислорода (например, с цитрат-ионами), в которых присутствует фрагмент *цис*-WO₂. Однако область pH существования таких соединений ограничена, как правило, слабокислыми растворами с pH 3.0 – 6.0. В более кислых растворах происходит протонирование лиганда, которое сначала приводит к образованию менее прочного комплекса, а затем и к его разрушению.

Также проблему гидролиза соединений Cr(III) можно преодолеть, помимо использования буферных добавок, применяя неводные электролиты. В литературных источниках также встречаются работы с использованием составов неводных электролитов на основе трехвалентного хрома, где говорится о возможности осаждения хрома с высоким выходом по току (до 40%) при использовании в качестве растворителей формамида, N-метилформамида, диметилацетамида, диметилформамида, ацетамида, этиленгликоля, глицерина, 2-этоксиэтанола, диметилфосфоната, диметилсульфоксида, гидразина, 4-бутиролактана, триэтанолamina. Согласно работе [44], при применении в качестве растворителей амидов достигнуты лучшие результаты.

При использовании неводных органических электролитов при эксплуатации возникает ряд проблем, связанных с контролем используемых реактивов на содержание воды, дополнительное обезвоживание растворителей, наличие герметичных боксов, а также высоким электрическим сопротивлением данных электролитов, что значительно увеличивает энергоемкость процесса.

Более перспективным может быть применение водно-органических сред, в которых органический растворитель (или продукты его гидролиза), присутствующий в растворе в относительно больших концентрациях, образует

ассоциаты или внутрикомплексные соединения с W(VI), что препятствует выпадению вольфрамовой кислоты. Именно такой подход и был реализован в работе [45].

Альтернативой электрохимическому способу получения сплава хром–вольфрам являются методы плазменного напыления [46, 47]. Нанесение защитных покрытий Cr–W(Mo) неэлектрохимическими методами затруднено, что, в первую очередь, связано с высокими температурами плавления этих металлов.

1.2. Теоретические основы электроосаждения сплавов

1.2.1. Термодинамические условия соосаждения металлов

Изучая закономерности соосаждения ионов металлов, можно выделить два типа электрохимических систем [48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55]:

1) идеально несопряженные системы, в которых компоненты сплава при электроосаждении не взаимодействуют между собой, и, следовательно, закономерности разряда сплава не отличаются от закономерностей раздельного выделения компонентов;

2) сопряженные системы, т.е. такие системы, при использовании которых соосаждающиеся ионы влияют на скорости восстановления друг друга. Таким образом, закономерности разряда сплава будут отличаться от закономерностей раздельного выделения компонентов.

Следовательно, уравнение при совместном восстановлении ионов металлов на катоде для несопряженных систем можно записать в следующем виде:

$$E_A^\circ + \frac{RT}{n_A F} \ln a_{A^{n_A}} - |\eta_A| = E_B^\circ + \frac{RT}{n_B F} \ln a_{B^{n_B}} - |\eta_B| \quad (1.1)$$

где E_A°, E_B° – стандартные электродные потенциалы металлов А и В, В;

F – число Фарадея, Кл/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К);

T – температура, К;

n_A, n_B – числа электронов, принимающих участие в электрохимическом восстановлении ионов металлов А и В;

$a_{A^{n_A}}, a_{B^{n_B}}$ – активности аквакомплексов ионов металлов А и В в растворе;

η_1, η_2 – перенапряжения выделения соответствующих металлов из аквакомплексов, В.

Для несопряженных систем, если стандартные электродные потенциалы совместно осаждаемых металлов отличаются незначительно (до 0.3 В), сближения можно достигнуть, как это следует из уравнения (1.1), путем снижения активности ионов более электроположительного металла либо увеличения активности более электроотрицательного металла. Данный метод является малоэффективным, так как при изменении активности двухвалентных ионов в 10 раз значение равновесного потенциала сдвигается лишь на 29 мВ. В данном случае уменьшить разницу между потенциалами восстановления металлов возможно либо путем изменения активности разряжающихся ионов, связывая их в комплексы, либо путем торможения реакции выделения электроположительного компонента, в частности, с помощью добавок ПАВ. Сближение электродных потенциалов выделения компонентов сплава возникает в результате сдвига электродного потенциала электроположительного компонента за счет снижения его концентрации вблизи катода в процессе электролиза (диффузионное перенапряжение). Однако эта форма сближения потенциалов широко не распространена, так как в этих условиях на катоде не всегда удается получить плотные осадки сплава.

На самом деле несопряженные системы практически не встречаются. При совместном осаждении металлов изменяются, в большинстве случаев, все

члены уравнения (1.1). Это может быть вызвано изменением активности или даже природы ионов в случае совместного нахождения соединений двух металлов в одном растворе. Также при образовании твердого раствора или химического соединения должны изменяться стандартные потенциалы E_A° и E_B° . Изменится и кинетика восстановления ионов, так как при этом может измениться не только величина, но и знак заряда поверхности, а, следовательно, и строение двойного электрического слоя.

В процессе сплавообразования происходит изменение свободной энергии компонентов и, следовательно, равновесный потенциал каждого из восстанавливаемых ионов должен сместиться в сторону положительных потенциалов на величину $\frac{G_i^m}{n_i F}$, где G_i^m - относительная парциальная молярная энергия Гиббса смешения i -го компонента при образовании сплава, Дж/моль. С учетом сдвига равновесного потенциала и соответствующего изменения перенапряжения при восстановлении ионов на поверхности выделяемого сплава уравнение (1.1) примет вид:

$$E_A^\circ + \frac{G_A^m}{n_A F} + \frac{RT}{n_A F} \ln a_{A^{n_A}} - |\eta_A| = E_B^\circ + \frac{G_B^m}{n_B F} + \frac{RT}{n_B F} \ln a_{B^{n_B}} - |\eta_B| \quad (1.2)$$

Если сплав содержит непрерывный ряд твердых растворов, то изменение парциальной молярной свободной энергии компонента при включении его в сплав равно [56]:

$$G_i^m = RT \ln x_i + (1 - x_i)^2 \Delta H^m \quad (1.3)$$

где x_i - мольная доля компонента,

ΔH^m - интегральная теплота смешения.

Первый член уравнения (1.3) связан с изменением энтропии при образовании неупорядоченного сплава, второй - с изменением энергии связи атомов в решетке при сплавообразовании. Сдвиг равновесного потенциала может наблюдаться только в том случае, если имеется взаимодействие

металлов, т.е. образуется равновесное химическое соединение или фаза твердого раствора.

Изменения скоростей восстановления при переходе от условий индивидуального процесса к совместному разряду с другими ионами могут быть причиной изменения строения двойного электрического слоя. Но данное явление существенно только для разбавленных растворов. Часто при электроосаждении сплавов применяются достаточно концентрированные растворы, и значение этого фактора относительно невелико, особенно если в растворе находится большое количество посторонних ионов [49, 50, 51, 52].

Рассмотренные факторы имеют существенное значение в том случае, когда содержание обоих компонентов сплава (в случае двухкомпонентного сплава) достаточно велико. Наибольший эффект выигрыша в свободной энергии за счет сплавообразования достигается в том случае, когда атомные доли компонентов близки к 0.5. В том случае, когда одного компонента в получаемом электролизом осадке много, а другого мало, энергетический выигрыш, вычисленный по уравнению (1.3), оказывается слишком малым и отмеченный эффект не является определяющим при электрокристаллизации таких систем. Однако именно к этому случаю и относится электроосаждение сплава Cr–W: содержание вольфрама в покрытиях, получаемых электролизом водных и водно-органических сред, обычно не превышает 2 ат.%. В таком случае вольфрам можно считать примесью в катодном осадке. Вместе с тем, необходимо отметить, что получаемые из растворов солей трехвалентного хрома покрытия содержат существенные количества неметаллов, прежде всего углерода и кислорода. По этой причине представляется целесообразно рассмотреть основные закономерности соосаждения примесей при электрокристаллизации.

1.2.2. Кинетика соосаждения примесей

Как правило, включение примесей при электроосаждении гальванических покрытий может протекать по двум механизмам, а именно электрохимическому и неэлектрохимическому.

Электрохимический механизм соосаждения примесей в сплав будет рассмотрен в отдельной главе ниже.

При рассмотрении процесса соосаждения примесей по неэлектрохимическому механизму в состав катодных осадков можно выделить несколько стадий: массоперенос, адсорбция, «захоронение» [57].

В работе [58] авторы после некоторых допущений и сложных выкладок приходят к уравнению (1.4):

$$\frac{C_s}{C_v} = \frac{K_m}{K_m + K_{\text{адс}} k_{\text{расх}} i / nF} \quad (1.4)$$

где C_s – концентрация примеси в прикатодном слое, моль/л;

C_v – концентрация примеси в глубине раствора, моль/л;

K_m – коэффициент массопередачи;

$K_{\text{адс}}$ – коэффициент адсорбции;

$k_{\text{расх}}$ – константа скорости расхода примеси;

i – плотность тока;

n – число электронов, переносимых в реакции;

F – число Фарадея, равное 96485 Кл/моль.

Из уравнения (1.4) при низких объемных концентрациях примесей в растворе можно выделить два предельных случая [58]:

а) $K_{\text{адс}} k_{\text{расх}} i \ll K_m n F$, то $C_s \approx C_v$, т.е. случай адсорбционного контроля соосаждения;

б) $K_{\text{адс}} k_{\text{расх}} i / K_m n F \gg 1$, то $C_s \ll C_v$, т.е. случай диффузионного контроля соосаждения.

В промежуточных случаях $C_s < C_v$.

Адсорбционный контроль соосаждения. Если при соосаждении в сплав концентрация второго компонента невелика (меньше 0.1 моль/л), то на поверхности катода степень заполнения θ значительно ниже единицы, что

влечет за собой низкую скорость включения, что соответствует предельному случаю (а), когда $C_s \approx C_v$. При этом процесс соосаждения контролируется адсорбцией.

В этом случае концентрация второго компонента в сплаве слабо зависит от плотности тока процесса, т.к. концентрация адсорбированных на поверхности электрода примесей постоянна. Повышение температуры уменьшает концентрацию примесей в составе сплава, т.к. при этом уменьшается адсорбция. Небольшое количество содержания примеси в составе катодного осадка, не всегда означает адсорбционный контроль ее включения, но может протекать и при диффузионных ограничениях, если помимо включения примеси в состав покрытия, происходит ее расход по другим путям [58].

Диффузионный контроль соосаждения. Если концентрация примеси в растворе значительно ниже ее концентрации в приэлектродном слое, то можно говорить о предельном случае (б), когда $C_s \ll C_v$, и можно говорить о диффузионно-контролируемом включении примеси в состав покрытия [58]. В этом случае скорость включения примеси прямо пропорциональна от концентрации ее в объеме раствора (1.5):

$$v_{\text{вкл}} = K_m C_v \quad (1.5)$$

Данная зависимость подтверждается исследованиями с применением вращающегося дискового электрода [58]. Следовательно, скорость включения примеси в состав покрытия будет увеличиваться при перемешивании.

Концентрация примеси в покрытии снижается при равных условиях обратно пропорционально плотности тока, это связано с тем, что $v_{\text{вкл}}$ не зависит от плотности тока, но существует прямая зависимость скорости электроосаждения основного металла от i . Также концентрация примеси в катодном осадке увеличивается с повышением температуры, так как увеличивается коэффициент диффузии.

1.2.3. Особенности кинетики электрохимической стадии при электроосаждении сплавов

Закономерности протекания собственно электрохимической стадии также очень важны при электрокристаллизации сплавов, причем их влияние сказывается как в случае сплавов с приблизительно одинаковым содержанием компонентов, так и для систем, в которых содержание одного из металлов относительно мало. Известно [56], что при совместном разряде ионов двух металлов с образованием осадков типа твердого раствора или химического соединения скорость восстановления каждого из них оказывается отличной от той, которая наблюдается в условиях раздельного восстановления. Эти изменения имеют различный знак для компонентов сплава, а именно: для того из них, который характеризуется более положительным значением потенциала нулевого заряда (пнз) поверхности, скорость восстановления в условиях соосаждения уменьшается, для другого – возрастает. Учитывая, что пнз поверхности сплавов указанного типа лежат, как правило, между соответствующими значениями для чистых металлов, естественно связать изменения скоростей восстановления компонентов с противоположным знаком изменений, происходящих в величине заряда поверхности при переходе от чистого компонента к сплаву [49].

Так как электроосаждение сплавов происходит из растворов сравнительно высокой концентрации, при рассмотрении кинетики электроосаждения сплавов следует исходить из представлений о наличии на границе металл-раствор плотного двойного электрического слоя и соответственно величину скачка потенциала в диффузной части ДЭС принимать равной нулю [49].

Скорость процесса восстановления ионов данного металла на катоде из того же металла (без учета возможных диффузионных ограничений) характеризуется уравнением [59]:

$$i_m = K_m a_m \exp\left(-\frac{\alpha'_m FE_m}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\alpha_m)g_m}{RT}\right) \quad (1.6)$$

При переходе к восстановлению этих же ионов на сплаве можно записать с учетом эффекта взаимодействия компонентов сплава [67]:

$$i_c = K_c a_c \exp\left(-\frac{\alpha'_c FE_c}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\alpha_c)g_c}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha_c G_c^m}{RT}\right) \quad (1.7)$$

где F – число Фарадея, Кл/моль;

a – активность разряжающихся ионов;

K – константа скорости реакции;

E – потенциал катода, В;

g – неэлектростатическая (специфическая) стандартная свободная энергия адсорбции ионов металла Дж/моль;

α и α' – истинный и эффективный коэффициенты переноса;

G_c^m – относительная парциальная молярная энергия Гиббса смешения i -го компонента при сплавообразовании, Дж/моль.

Индексами «м» и «с» обозначены величины, относящиеся к случаям осаждения металла в чистом виде и в сплав соответственно.

В результате преобразований уравнений (1.6) и (1.7) было получено [60, 61] уравнение для расчетов эффектов де- и сверх-поляризации (ΔE_c), в которое входит величина потенциала нулевого заряда (ПНЗ) сплава, т.е. величина работы выхода электрона, зависящая от состава сплава:

$$\Delta E_c = E_c - E_m = \frac{2,3RT}{\alpha'_c F} \lg \frac{K_m a_m}{K_c a_c} - \frac{2,3RT}{\alpha'_c RT} \lg \frac{i_c}{i_m} + \left(\frac{\alpha'_m}{\alpha'_c} - 1\right) \varphi_m + \\ + \frac{(1-\alpha_c)g_c - (1-\alpha_m)g_m}{\alpha'_c F} - \frac{\alpha_c}{\alpha'_c F} G_c^m \quad (1.8)$$

Из уравнения следует, что эффект деполяризации ($\Delta E_c > 0$) может быть обусловлен как за счет G_c^m (так как G_c^m всегда отрицательна), так и за счет того, что $g_c > g_m$.

Если же $(1-\alpha_c)g_c-(1-\alpha_c)g_m < 0$ и при этом $|(1-\alpha_c)g_c-(1-\alpha_c)g_m| > |G_c^m|$, то при неизменности прочих характеристик должен наблюдаться эффект сверхполяризации (сравнение приводится при $i_m=i_c$ и $a_m=a_c$). Если учесть, что g_i связаны прямопропорционально с потенциалами нулевого заряда, то становится понятной существующая корреляция между характером изменений в скорости восстановления компонентов и направлением сдвига точки нулевого заряда [60, 61].

1.3. Состояние ионов трехвалентного хрома в водных растворах и его роль при электроосаждении хрома

При рассмотрении электроосаждения хрома и его сплавов из растворов на основе соединений Cr^{+3} необходимо принимать во внимание их состояние в водных и водно-органических средах. Дело в том, что аква-комплекс $Cr(III)$ представляет собой низкоспиновую октаэдрическую d^3 -систему с конфигурацией $d^3(t_{2g}^3)$, когда на каждой t_{2g} орбитали находится по одному электрону [62, 63].

Это можно связать с инертным характером координационной частицы гексааквахрома(III) в реакциях замещения лигандов. По этой причине равновесия в растворах, содержащих соединения Cr^{+3} , устанавливаются очень медленно. Электрохимические свойства, прежде всего способность к восстановлению на катоде, для различных координационных соединений $Cr(III)$ изменяется в широких пределах. Следовательно, химический состав комплексов, присутствующих в растворе «трехвалентного» хромирования, оказывает существенное влияние на процесс электроосаждения хрома и сплавов на его основе [64].

В то же время с высокой долей вероятности можно предположить, что при сильной катодной поляризации, возникающей при электроосаждении

хрома, в прикатодном слое будут накапливаться существенные количества Cr^{+2} , которые лабилизируют кинетически инертные комплексы Cr(III) . Это связано, прежде всего, с тем, что аквакомплекс двухвалентного хрома $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ представляет собой высокоспиновую d^4 -систему, в которой первые три электрона находятся на t_{2g} орбитали, а четвертый на одной из e_g орбиталей, направленной к лиганду. В присутствии соединений Cr(II) увеличивается скорость реакций электровосстановления соединений Cr(III) , протекающих по внутрисферному механизму [65].

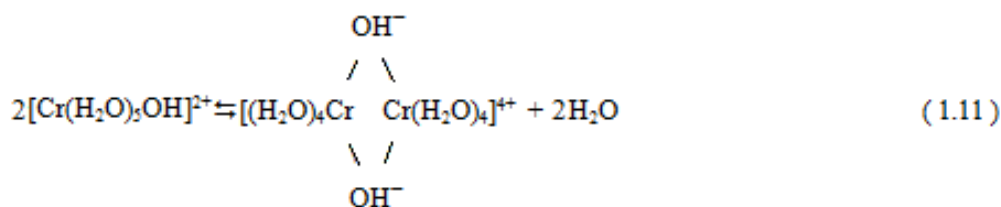
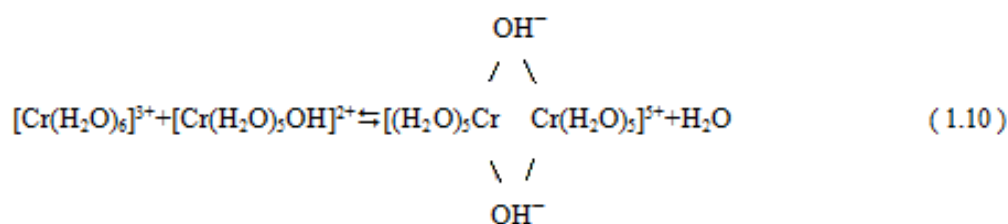
Однозначно установлено, что первая гидратная оболочка иона Cr(III) действительно содержит 6 молекул воды, что согласуется с тригональным пирамидальным типом координации для молекул воды. Структура ее сохраняется и в концентрированных – до 2.2 моль/л - водных растворах, вторичная гидратная оболочка содержит 15 – 18 молекул воды [66].

Соединения Cr(III) могут существовать как в виде «зеленой», так и «фиолетовой» модификаций, которые могут переходить из одной модификации в другую. В настоящее время большинство исследователей [67] считают, что в водных растворах «фиолетовой» модификации ионы Cr(III) присутствуют в виде кинетически инертного гексааквакомплекса состава $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. При нагреве растворов «фиолетовой» модификации происходит внедрение анионов или гидроксид-ионов во внутреннюю координационную сферу иона Cr(III) , а также изменяется окраска раствора на зеленую. Стехиометрический состав «зеленой» модификации солей трехвалентного хрома очень сложен [68]. Обратный процесс перехода зеленой окраски в фиолетовую происходит очень медленно.

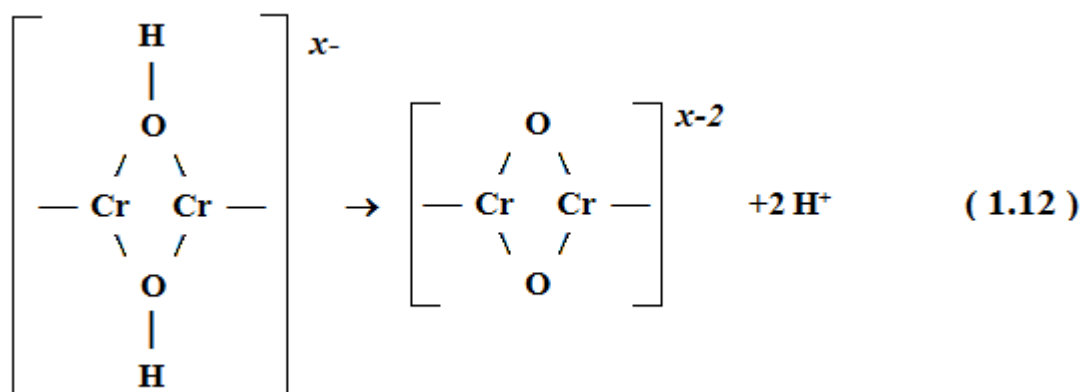
В водных растворах соединения Cr(III) в существенной степени подвержены гидролизу; что в итоге значительно усложняется формированием полиядерных соединений, особенно в концентрированных растворах. Согласно статье [69], начальная стадия гидролиза гексааквакомплексов хрома(III) может быть представлена следующим уравнением:



В работе [55] приведена термодинамическая константа равновесия реакции (1.9), равная $1,1 \times 10^{-4}$, а также константы скоростей переноса протона к молекуле воды прямого и обратного процессов (полученные методом протонного магнитного резонанса), равные $k_1 = 1,7 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ и $k_{-1} = 1,2 \times 10^{10} \text{ с}^{-1} \text{ л моль}^{-1}$ соответственно. Дальнейший гидролиз солей трехвалентного хрома сопровождается гидролитической поликонденсацией. Согласно работе [70], начальные стадии процесса оляции можно представить уравнениями (1.10) и (1.11), приводящими к образованию мостикового ди- μ_2 -гидроксо-ди-тетрааквахрома(III)-иона:



Более глубокое протекание оляции приводит к образованию более сложных трехмерных пространственных структур. Однако процесс оляции является обратимым, но скорость обратной реакции значительно ниже прямой [71, 72]. Нагревание олированных соединений трехвалентного хрома приводит к отщеплению протона от гидроксо-групп (оксоляции) (1.12):



Оксоляция является полностью необратимым процессом [69]. Фактически после ее протекания электровосстановление ионов трехвалентного хрома становится полностью невозможным [69]. Взаимосвязь рассмотренных процессов образования полиядерных комплексов с общей концентрацией Cr(III) в растворе описана в работе [73], сложную систему сосуществующих равновесий иллюстрируют приводимые ниже данные (табл. 1.1).

Таблица 1.1

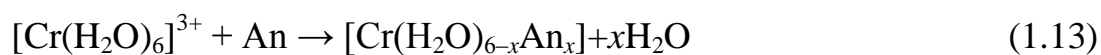
Ионное состояние Cr(III) в растворах [72]

Концентрация, моль/л	Ионное состояние хрома(III)
0,0002 – 0,005	$[\text{Cr}_3(\text{OH})_4(\text{OH})_n]^{(5-n)+}$ ($n = 1 - 3$)
0,005 – 0,04	$\text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]_n^{(3+n)n+}$ ($n = 1 - 3$)
0,04 – 0,16	$\text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]_n^{(3+n)+}$, $[\text{Cr}_3(\text{OH})_3]^{6+}$, $[\text{Cr}_3(\text{OH})_4]^{5+}$
0.16 – 0,32	$\text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})]_n^{(3+2n)+}$ ($n = 1, 2$)

По способности проникновения во внутреннюю координационную сферу иона трехвалентного хрома различные лиганды можно расположить в следующую цепочку [71]: оксалат > глицинат > тартрат > цитрат > ацетат > монохлорацетат > формиат > сульфат > хлорид > нитрат > перхлорат.

Из представленного выше ряда лигандов можно предположить, что нитрат- и перхлорат- ионы не могут проникать во внутреннюю координационную сферу ионов трехвалентного хрома. Следовательно, в растворах их солей ионы трехвалентного хрома находятся в виде

гексааквакомплексов. В присутствии остальных анионов происходит обмен лигандов, сопровождающийся образованием внутрисферного комплекса с этим анионом:



(заряды частиц для простоты опущены).

Эти реакции в силу кинетической инертности Cr(III) протекают медленно, равновесие устанавливается в течение очень длительного времени.

Известно, что аква-ионы Cr(III) образуют внешнесферные комплексы [74]. При изучении внешне- и внутрисферной координации сульфат-ионов [74] было установлено, что для внешнесферных комплексов было характерным убывание констант устойчивости в растворах с ионной силой 0.5 – 4.0, в то время как для внутрисферных комплексов наблюдался минимум при ионной силе 1.0 – 2.0, что объяснялось неодинаковым вкладом энтропийного фактора в обоих случаях.

Обобщая результаты литературного обзора, представленные в п. 1.2 – 1.3, можно отметить, что процесс электроосаждения хрома из растворов его трехвалентных соединений, а тем более электрокристаллизация сплавов хрома – это сложные многофакторные процессы. Это создало предпосылки для появления различных взглядов на процесс «трехвалентного» хромирования. В следующем разделе диссертационной работы будут кратко представлены основные подходы к рассмотрению процесса электроосаждения хрома из растворов, содержащих Cr(III).

1.4. Различные взгляды на процесс электроосаждения хрома из трехвалентных соединений

1.4.1. Влияние модификационного состава координационных соединений Cr(III) на электрокристаллизацию хрома

Исследователи пытались в течение довольно длительного времени выявить связь между возможностью электровосстановления ионов Cr(III) с их состоянием в растворе. Исследование влияния модификации солей трехвалентного хрома на процесс электроосаждения металлического хрома привело к противоречивым мнениям по этому вопросу. Авторы [75, 76] предполагают, что нанесение гальванических покрытий хромом возможно только из растворов фиолетовой модификации, в то время как в работе [77] сообщается, что для этого необходимо использовать только растворы зеленой модификации.

На то, что модифицированный состав электролита имеет главное значение в процессе получения хромовых покрытий из электролитов хромирования на основе солей трехвалентного хрома, указывается в работе [64]. При проведении сравнения спектральных и электрохимических данных авторами сделан вывод о различной способности к восстановлению ионов трехвалентного хрома в растворах «зеленой» и «фиолетовой» модификации. Исследователи указывают на то, что это связано с различным составом и строением координационной частицы Cr(III). Потенциал, при котором происходит электроосаждение металлического хрома, по данным статьи [77], отличается для солей различной модификации. Электроосаждение металла с высоким выходом по току (25 – 30 %), по мнению авторов статьи, возможно лишь из растворов так называемого «измененного зеленого» сернокислого хрома - модификаций, образующихся после достаточно долгой выдержки растворов «зеленого» сульфата хрома либо после их кипячения, когда большинство олированных структур в растворе оказывается разрушенным. При сравнении частных поляризационных кривых, полученных в электролитах, позволяющих и не позволяющих получать качественные осадки

металла, оказалось, что предельная плотность тока электровосстановления металлического хрома в растворах «измененного зеленого» сернокислого хрома существенно выше, чем в растворах других модификаций. Этот факт, по-видимому, можно связать с различным значением коэффициента диффузии ионов Cr(III) в этих растворах.

Также в работах [78, 79] указывается, что кинетика электродных реакций, протекающих в растворах на основе соединений Cr(III), имеет некоторую зависимость от вида модификации сульфата хрома. Скорость выделения металлического хрома, по данным [79], в растворе «зеленой» модификации выше, чем в растворе «фиолетовой» модификации (при $E = -1.3$ В $i_{Cr(0)}(\text{зел. мод.}) = 90$ мА/см², $i_{Cr(0)}(\text{фиол. мод.}) = 50$ мА/см²). Скорость выделения водорода и реакции неполного восстановления ионов трехвалентного хрома, наоборот, меньше в растворах «зеленой» модификации, чем в растворах «фиолетовой». Несколько различно и влияние рН на кинетику электродных процессов: коэффициент $(\partial \lg i / \partial \text{pH})_E$ для «фиолетовой» модификации равен -0.5 , а для зеленой -0.8 . Однако по мнению авторов [78, 79], значительно большее влияние, чем модификация, на процесс электроосаждения хрома оказывают значение рН электролита и состояние поверхности электрода в ходе электролиза.

Как сообщается в работе [80], вид модификации ионов трехвалентного хрома оказывает значительное влияние на физико-химические свойства растворов и практически не влияет на кинетику электродных процессов, протекающих в электролитах хромирования на основе соединений Cr(III). Авторы работы [81] предполагают, что для стабилизации процесса с применением электролитов хромирования на основе соединений Cr(III) в растворе необходимо соблюдать определенное соотношение между «фиолетовой» и «зеленой» модификациями. При этом в электролите поддерживается равновесная концентрация аква-ионов $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.

Известно, что параллельно с выделением хрома на катоде и образованием газообразного водорода в электролитах хромирования на основе соединений Cr(III) происходит образование соединений Cr(II). На этот процесс существенное влияние оказывает модификация солей трехвалентного хрома. В работах [79, 82] показано, что неполное восстановление ионов трехвалентного хрома в растворах «зеленой» модификации происходит с более низкой скоростью, чем в растворах «фиолетовой» модификации. В работах [83, 84] показано, что в растворах «зеленой» модификации при использовании вращающегося дискового электрода с кольцом реакция неполного восстановления ионов трехвалентного хрома протекает в режиме смешанной кинетики, в то время как в растворах «фиолетовой» модификации она лимитируется чисто диффузионными ограничениями.

В ходе электролиза ионы двухвалентного хрома способны накапливаться в катодите электрохимической ячейки. В работе [85] сообщается, что при электролизе в закрытых сосудах с инертной атмосферой накопление ионов двухвалентного хрома может достигнуть 30 – 60 % от общей концентрации соединений хрома в электролите в зависимости от значения pH, температуры и катодной плотности тока. В процессе такого накопления скорость электроосаждения хрома возрастает. Кроме того, авторами отмечается, что с увеличением плотности тока по мере роста необратимости процесса преимущественно восстанавливаются до металла ионы трехвалентного хрома, тогда как в обратимых условиях процесс выделения хрома в виде металла в равной степени мог бы осуществляться как за счет разряда трехвалентных, так и двухвалентных ионов хрома.

Ранее предполагали, что количество ионов Cr(II), накапливающихся в растворе, и выход по току хрома зависят друг от друга. Увеличение выхода хрома по току в данном случае можно отнести на счет дополнительного осаждения хрома из соединений двухвалентного хрома. Однако затем было

выяснено [86, 87, 88], что даже незначительные количества Cr^{2+} положительно сказываются на катодном процессе электроосаждения хрома.

Известно [89], что ионы Cr(II) ускоряют процесс обмена лигандов у кинетически более инертных комплексов трехвалентного хрома. Таким образом, как считают авторы работ [90, 91], независимо от того, какая модификация соли первоначально будет в растворе, так как после накопления в электролите некоторого количества ионов двухвалентного хрома в нем установится равновесное состояние. Как указывают авторы статьи [92], для обеспечения оптимального режима нужно проработать электролит для того, чтобы соотношение между различными модификациями трехвалентного хрома было стабильным.

На основании исследования процесса электроосаждения хрома из растворов сульфата хрома в присутствии мочевины авторы работы [93] представляют механизм выделения металлического хрома следующим образом. Прежде всего, в результате восстановления комплексных ионов трехвалентного хрома, присутствующих в растворе, образуются ионы двухвалентного хрома, однако решающая роль в образовании последних принадлежит атомарному водороду, образуемому как промежуточный продукт разряда ионов гидроксония:



Восстанавливающиеся на поверхности электрода ионы Cr^{2+} стабилизируются мочевиной, при этом фактически формируется пленка из соединений Cr(II) . Таким образом, выделение металлического хрома происходит в результате электрохимического восстановления двухвалентного хрома на катоде.

По мнению автора [94, 95], восстановление хрома из его двухвалентных соединений протекает через активированный комплекс типа $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{OHCr}^{\text{III}}\text{An}]^{3+}$. В этом случае количество общего хрома, находящегося в приэлектродном

слое, при электролизе растворов CrCl_3 и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ будет находиться в виде соединений двухвалентного хрома 90 – 99 % и 75 – 85 % соответственно.

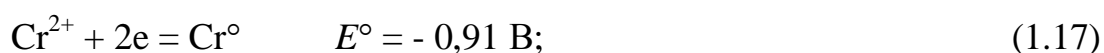
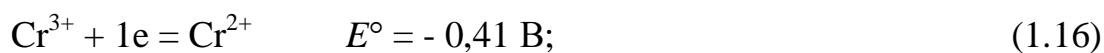
Анализируя опубликованные в литературе данные, можно сделать вывод о том, что в рассмотренных работах нет единого мнения о роли модификации солей трехвалентного хрома в процессе их восстановления. Одни авторы [64, 76, 77, 78] отводят модификационному составу электролита решающую роль в процессе получения гальванических осадков хрома, тогда как некоторые [88, 90, 91, 94, 95] утверждают, что влияние модификации солей трехвалентного хрома в этом процессе второстепенна.

1.4.2. Роль прикатодной пленки в процессе электроосаждения хрома из растворов его трехвалентных соединений

В настоящее время много работ посвящено электролитическому выделению хрома из электролитов на основе соединений хрома (III) [37, 38, 39, 96] как альтернатива стандартному электролиту хромирования из шестивалентного хрома. Однако до сих пор в литературных источниках невозможно найти достаточно достоверного описания механизма катодного восстановления хрома из его трехвалентных соединений, а также роли прикатодной «пленки» в данном процессе. Вероятность образования такой «пленки» достаточно велика, учитывая достаточно низкое значение рН гидроксидообразования $\text{Cr}(\text{III})$. Очевидно, что вследствие протекающей реакции электрохимического выделения водорода прикатодный слой подщелачивается и в нем образуются полимерные продукты гидролиза соединений $\text{Cr}(\text{III})$. Однако электрохимическое поведение прикатодной «пленки» до сих пор детально не исследовано.

Из самых общих соображений следует, что при восстановлении хрома из водных растворов на катоде возможны [97, 98, 99] следующие реакции:





Восстановление Cr(III) до металлического состояния происходит ступенчато через образование соединений хрома в степени окисления +2. По этой причине реакция (1.18) записана чисто формально и ее потенциал, рассчитанный по правилу Лютера, не имеет физического смысла. Реально формирование осадка металлического хрома становится возможным при потенциалах отрицательнее -0.91 В .

На участке потенциалов менее отрицательных, чем $-0,91 \text{ В}$, на катоде не происходит образования металлического осадка, а протекают лишь реакции выделения водорода, неполного восстановления ионов трехвалентного хрома, приводящие к образованию и накоплению в приэлектродной области его двухвалентных соединений [100].

Как правило, электроосаждение хрома из электролитов на основе соединений Cr(III) ведут при низком pH [40, 41, 101]. Необходимость создания высокой кислотности растворов, используемых для электроосаждения хрома, вызвана сильной гидролизуемостью соединений Cr(III). При повышении pH католита, вызываемом параллельно протекающей реакцией выделения водорода, в нем образуются полимерные гидроксидные соединения [102]. Для предотвращения протекания этого процесса в объеме католита в состав электролита необходимо вводить различные буферные добавки. Однако и в рабочем режиме в прикатодной области происходит существенное подщелачивание, что приводит к возможности образования катодной «пленки», состоящей из гидроксидных соединений хрома. Однако электрические характеристики этой «пленки», а также ее влияние на процесс электрокристаллизации хрома до сих пор остаются малоисследованными.

Довольно убедительное доказательство образования приэлектродной «пленки» было продемонстрировано в работах [103, 104] по электровосстановлению хрома из растворов хромовой кислоты.

Предположения о наличии тонкой невидимой приэлектродной фазовой «пленки», образующейся при электролизе соединений трехвалентного хрома, были описаны в работах [75, 76]. На формирование «пленки», по мнению авторов, указывает снижение тока со временем электролиза при потенциостатическом режиме. Также формирование «пленки» косвенно подтверждается в работе [105]. На основании данных об избирательной адсорбции органических соединений на хrome и его гидроксиде установлено, что только соединения, адсорбирующиеся на последнем, повышают выход по току и максимально возможную толщину блестящих осадков хрома. При этом введение в электролит добавок, адсорбирующихся на хrome, приводит к противоположному эффекту.

Существование «пленки» можно подтвердить косвенным методом, по поляризационным кривым. При исследовании катодной поляризации было обнаружено, что на потенциостатических поляризационных кривых, полученных на вращающемся микрокатоде, наблюдается минимум тока, разделяющий $i-E$ кривые на две ветви. Падение тока объясняется формированием малопроницаемой гидроксидной «пленки» [106]. На первой ветви поляризационной кривой происходит неполное восстановление ионов Cr^{3+} до Cr^{2+} и выделение водорода, а на второй добавляется реакция электроосаждения металлического хрома.

Сравнение потенциодинамической и потенциостатической поляризационных кривых [107] показало, что последняя расположена в области потенциалов отрицательнее потенциодинамической поляризационной кривой. Полученное различие кривых объяснено сильным ингибированием катодных процессов в условиях $E = \text{const}$, вследствие образования в приэлектродном слое более толстой и/или плотной «пленки»

трудновосстанавливаемых гидроксосоединений хрома. Также отмечается, что потенциодинамическая поляризационная кривая обратного хода расположена в области более отрицательных потенциалов по сравнению с кривой прямого хода, так как после снятия последней в приэлектродном пространстве «пленка» уже образовалась и имеет достаточную толщину.

Современные представления о приэлектродной «пленке» описаны в работах [108, 109, 110]. Авторы предполагают реализацию бифункциональной электрохимической системы, в которой восстановление Cr^{3+} до Cr^0 происходит из «пленки», состоящей из соединений хрома промежуточных валентностей.

Образующаяся на границе фаз электрод–электролит приэлектродная «пленка» представляет собой динамическую многослойную систему, обладающую ионной и электронной проводимостью [110]. И, таким образом, на границе раздела «пленка»–электролит происходит образование самой «пленки» за счет неполного восстановления ионов Cr(III) , а на границе электрод–«пленка» растворение «пленки» за счет восстановления соединений хрома промежуточной валентности до металла. Вследствие одновременного протекания описанных выше процессов на границах разделов фаз, приэлектродная «пленка» находится в состоянии динамического равновесия [110].

1.5. Влияние лигандов на процесс электроосаждения хрома из растворов его трехвалентных соединений

В водных растворах ионы трехвалентного хрома обладают ярко выраженной склонностью к комплексообразованию. По этой причине можно предположить, что лиганды должны оказывать существенное влияние на процесс электроосаждения хрома из растворов его трехвалентных солей. Трудности электроосаждения хрома из растворов его трехвалентных соединений авторы [111] объясняют высоким энергетическим барьером

реакции обмена лигандов. Действительно, рассчитанная по теории кристаллического поля величина «энергии активации кристаллическим полем» (ЭАКП) достаточно велика: $\text{ЭАКП} = 12Dq - 10Dq = 2Dq$. Также вследствие высокой устойчивости внутрисферных комплексов Cr(III) ($\text{ЭСКП} = 12Dq$) такие частицы очень устойчивы и с трудом подвергаются электрохимическому восстановлению. Проводились корреляции, ставившие целью связать способность координационных соединений Cr(III) к восстановлению с их константой устойчивости.

Подобная точка зрения опровергается работами [78, 112]. Лиганды, с которыми Cr^{3+} образует комплексы, располагаются в следующий ряд по мере увеличения сродства к комплексообразованию [112]:

$\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{SO}_3^{2-} < \text{HCOO}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{оксалат} < \text{OH}^- < \text{глицин} < \text{ЭДТА}$

Если бы прочность комплексов тормозила процесс электроосаждения, то следовало бы ожидать, что в той же последовательности будет возрастать поляризация восстановления соответствующих комплексов трехвалентного хрома [112]. Однако прямая связь комплексообразования и скорости электроосаждения отсутствует, так как из растворов, содержащих NO_3^- -ион, электроосаждение металлического хрома вообще невозможно, в то время как из раствора его комплекса с ЭДТА возможно получение хромового покрытия [78]. По данным работы [113], при введении глицина, стоящего предпоследним в указанном ряду, облегчаются реакции восстановления ионов трехвалентного хрома, в отличие от чистого сульфатного раствора. В работе [113] высказывается мнение о том, что невозможно непосредственно связать образование комплексных соединений со степенью торможения разряда Cr^{3+} . Более значительным фактором следует считать состояние поверхности катода, вызванное пассивированием ее гидроксидосоединениями.

В статье [113] авторы высказывают гипотезу, что лиганды, прежде всего, оказывают не прямое, а косвенное воздействие, на что указывает изменение

поляризации в их присутствии или улучшение качества получаемых покрытий. Это влияние может проявляться также в их буферизирующем действии, в изменении скорости образования и свойств пассивационных слоев на поверхности катода и т.п. Кроме того, более точная оценка влияния лигандов затрудняется по ряду причин, в том числе отсутствием данных, позволяющих учитывать изменение структуры и прочности комплексов в прикатодном слое раствора, происходящее во время электролиза, особенно в условиях, когда электроосаждение хрома осложнено параллельно протекающими реакциями выделения водорода и неполного восстановления ионов трехвалентного хрома. При обсуждении влияния лигандов на процесс электроосаждения хрома необходимо учитывать не только термодинамические данные (устойчивость комплексных соединений Cr^{3+}), но и кинетику, т.е. лабильность комплексов.

Нередко лиганды не только не затрудняют, а, напротив, облегчают выделение металлического хрома. В работе [114] сообщается о положительном влиянии галогенид-ионов на процесс электровосстановления хрома из его трехвалентных соединений. По данным статьи [114], при введении в электролит галогенид-ионов уменьшается катодная поляризация и возрастает выход хрома по току, который может достигать 35 – 37 %. Предполагается, что влияние галогенидов на катодные процессы при электроосаждении хрома, заключается в образовании между катодом и хромом(III) мостиковых связей, облегчающих переход электрона от катода к разряжающемуся иону Cr^{3+} . Авторы считают, что тем самым увеличивается электропроводимость пленки, образованной на катоде из различных гидроксидных соединений трехвалентного хрома. Покрытия хорошего качества с выходом по току, превышающим 40 %, можно получить из электролита, содержащего анионы в следующем соотношении: $\text{Cl}^- : \text{Br}^- : \text{F}^- = 2 : 1 : 1$.

Состояние поверхности в процессе электроосаждения хрома играет значительную роль. В работе [112], основываясь на изучении влияния анионов на стационарные потенциалы хрома в растворе и кинетику реакций,

протекающих на катоде, указывают, что поверхность электрода пассивируется NO_3^- -ионами. В результате этой пассивации тормозится не только реакция выделения металлического хрома, но и реакции неполного восстановления ионов трехвалентного хрома и выделения водорода. Ученые делают вывод о том, что восстановление нитрат-ионов невозможно [112], так как в процессе электролиза на электроде происходит адсорбция продуктов восстановления нитрат-ионов, которые блокируют активные центры поверхности электрода, тем самым препятствуя восстановлению объемных электроактивных комплексов хрома [115].

1.6. Составы электролитов, применяющихся для трехвалентного хромирования

В литературе приводится значительное количество составов электролитов, предназначенных для электроосаждения хрома из растворов его трехвалентных соединений [116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140]. Общим для всех составов электролитов хромирования является наличие солей трехвалентного хрома, буферирующих добавок, слабых комплексообразователей (главным образом, с целью повышения значения рН гидроксидообразования), а также солей для повышения электропроводности электролита. Иногда в состав электролитов вводят ПАВ и антивспениватели.

В работе [141] авторы провели статистический анализ данных, содержащихся в патентной литературе, и установили интервал концентраций соединений $\text{Cr}(\text{III})$, применяющихся в электролитах хромирования на основе солей трехвалентного хрома. На рис. 1.3 представлена диаграмма распределения концентраций ионов трехвалентного хрома в растворах хромирования, построенная на основе литературных данных и описанная в

работе [141]. Согласно этим данным наиболее часто применяют концентрации 0.4 – 1.0 моль/л.

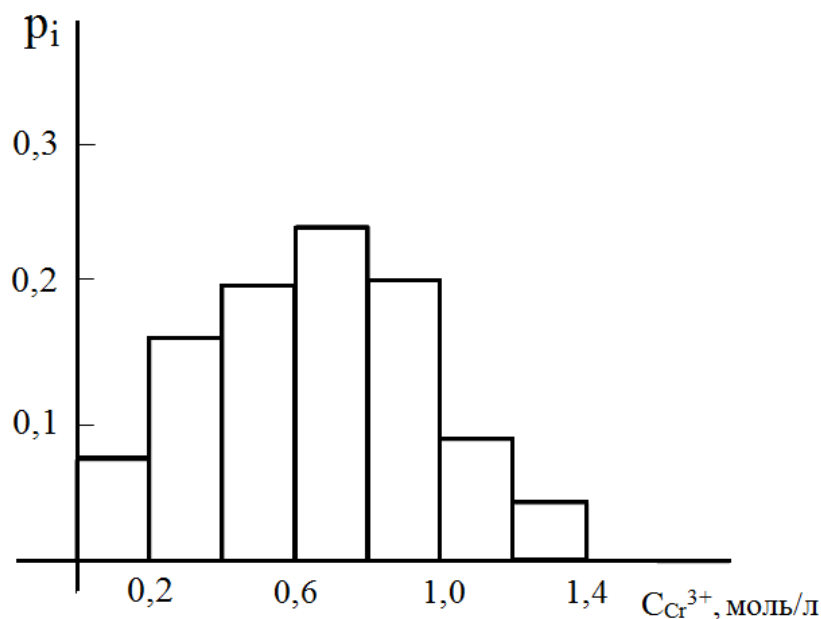


Рис. 1.3. Гистограмма распределения концентраций ионов Cr^{3+} , применяемых в электролитах хромирования.

В качестве солей для повышения электропроводности широкое применение находят неорганические соли щелочных металлов или аммония. При оптимальных концентрациях они способствуют повышению выхода по току и улучшают качество покрытий. На рис. 1.4 представлена гистограмма распределения суммы концентраций ионов (катионы + анионы) соли, применяемой для повышения электропроводности электролитов для электроосаждения хрома, построенная по литературным данным [116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140]. Как видно из рис. 1.2, наиболее часто применяется такая концентрация солей, которая дает в электролите суммарную концентрацию ионов в интервале 1 – 3 моль/л.

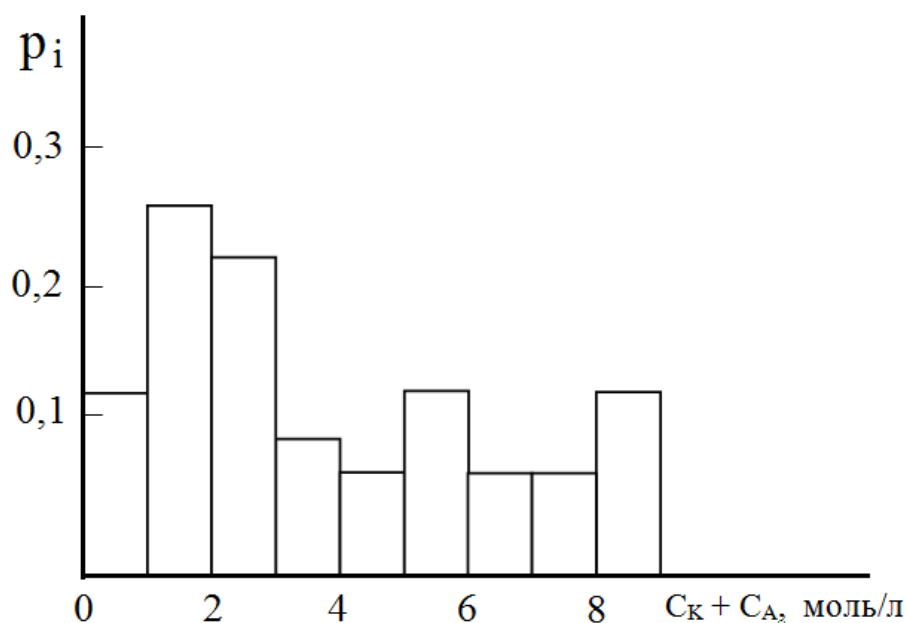


Рис. 1.4. Гистограмма распределения суммы концентраций ионов (катионы + анионы) соли, применяемой для повышения электропроводности электролитов хромирования на основе соединений трехвалентного хрома.

В качестве буферирующих добавок, необходимых для стабилизации рН электролита и прикатодного слоя, предлагается применять борную кислоту и ее соли, соли аммония, мочевины, борфториды и ряд других соединений. Для повышения рН гидроксидообразования рекомендуется использовать соединения, образующие с Cr^{3+} комплексы. Широкое распространение для этих целей находят карбоновые кислоты и их соли, аминокислоты, карбамид, гипофосфит и т.д. В принципе, в ряде случаев лиганды могут играть роль буферирующих добавок.

Введение борной кислоты увеличивает выход хрома по току [75], но при этом несколько ухудшают внешний вид осадка. Хромовые покрытия имеют трещины, которые при уменьшении температуры электролита становятся более частыми и узкими.

Введение аминокислот (например, глицина) значительно улучшает качество хромовых осадков, что связано, по-видимому, с повышением буферной емкости электролита вследствие образования комплексных ионов с хромом типа $[\text{Cr}(\text{Gln})_n\text{X}_{6-n}]\text{X}_{n-3}$, где Gln – глицин, X^- - одновалентный остаток,

$n = 3 - 6$ [142]. Известно [142], что аминокислоты типа NH_2RCOOH в растворах присутствуют в виде цвиттер-иона – внутренней аммонийной соли типа $^+\text{NH}_3\text{RCOO}^-$. В сильноокислом растворе карбоксил аминокислоты притягивает протон, и биполярный ион превращается в протонированный положительно заряженный $^+\text{NH}_3\text{RCOOH}$, что объясняет буферные свойства аминокислот в кислых растворах. Однако следует отметить, что в случае концентрированных растворов глицина ион $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ включается в катодный осадок и придает ему повышенную хрупкость [143].

Исследование зависимости буферной емкости и рН гидроксидообразования от введения различных органических веществ проводилось в работе [144]. В которой было исследовано влияние муравьиной кислоты, мочевины, моноэтаноламина, солянокислого триэтаноламина на рН гидроксидообразования сульфата хрома. Наибольшей буферной емкостью, как показало исследование, обладают добавки муравьиной кислоты и моноэтаноламина.

В работе [145] для электроосаждения хрома из его трехвалентных соединений предлагается применять смеси органических растворителей с водой. В результате проделанного эксперимента авторы обнаружили зависимость между выходом по току хрома и донорным числом (DN) растворителя по В. Гутману. Авторы пришли к выводу, что в качестве добавок для электролита хромирования могут быть использованы те растворители, у которых значение DN больше или близко к донорному числу воды (18.0). Молекулы таких растворителей могут встраиваться в гидратную оболочку во внутренней координационной сфере комплексов трехвалентного хрома. Восстановление таких комплексов, по утверждению авторов статьи, должно быть облегчено по сравнению с гексааквакомплексами хрома $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Теми же авторами в качестве добавок в электролиты трехвалентного хромирования было предложено использовать комплексоны:

гексаметилентетрауксусную, диэтилентриаминпентауксусную, иминодиуксусную, нитрилотриуксусную, а также этилендиаминтетрауксусную (ЭДТА) кислоты [146]. Все вышеуказанные добавки связываются с ионами трехвалентного хрома в хелаты различной стойкости. Положительное влияние комплексонов на процесс электровосстановления хрома авторы статьи по-прежнему связывают с изменением природы разряжающегося иона. При этом ими была обнаружена экстремальная зависимость выхода по току хрома от константы устойчивости соответствующего хелата. Оптимальными оказались комплексы со средними значениями $\lg\beta_{уст}$, что свидетельствует об отсутствии прямой связи между катодным выходом хрома по току и прочностью разряжающегося хелата.

Например, в качестве дополнительных добавок, помимо буферирующих добавок и лигандов, в электролит трехвалентного хромирования иногда вводят ряд других веществ. Так на качество катодного осадка при электроосаждении из электролитов трехвалентного хромирования негативное влияние оказывают микропримеси меди, цинка и свинца. Для устранения их влияния в электролиты предложено вводить производные тиазола или бензотиазола [140]. Эти соединения образуют комплексы с металлическими примесями, увеличивая предельно допустимую концентрацию микропримесей в электролите. Авторы патента сообщают о высоком качестве осадков из разработанного электролита. Поддержание концентрации микропримесей на низком уровне возможно также при использовании технологии ионного обмена [147].

В ряде случаев для улучшения качества осадков, получаемых из электролитов хромирования на основе трехвалентных соединений хрома, рекомендуется применение импульсного электролиза [148, 149]. В работе [148] указывается, что применение импульсного тока резко улучшает морфологию хромового покрытия. Автор [149] считает, что при использовании постоянного тока невозможно получение качественных хромовых покрытий толщиной

более 5 мкм. Более толстые покрытия, по его мнению, можно получить с использованием реверсного и импульсного электролиза.

1.7. Кинетика электровосстановления хрома из растворов его трехвалентных соединений

1.7.1. Процессы, протекающие на поверхности ртутного электрода

Кинетика электровосстановления ионов трехвалентного хрома исследовалась во многих работах. Как сообщают многие исследователи [65, 150, 151, 152, 153], на полярограмме, полученной в растворе солей трехвалентного хрома, можно в общем случае выделить две волны. Первую полярографическую волну обычно объясняют реакцией неполного восстановления ионов трехвалентного хрома, а вторую – восстановлением ионов трехвалентного хрома до металла по схеме $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)} \rightarrow \text{Cr(0)}$. На положение ($E_{1/2}$) и высоту ($I_{\text{пр}}$) этих волн существенное значение оказывает рН раствора [150]. В интервале значений рН 1.7 – 2.7 на полярограмме наблюдается одна волна, соответствующая процессу неполного восстановления ионов трехвалентного хрома. Значения потенциала полуволны и величины предельного тока этой реакции в этой области не зависят от рН раствора. При рН, равных 3 – 4.2, обнаруживаются две катодные волны. Значения $E_{1/2}$ и $I_{\text{пр}}$ обеих волн в пределах этого интервала рН также остаются постоянными. При дальнейшем увеличении рН в диапазоне значений 4.2 – 5.5 на полярограмме наблюдается одна растянутая волна; при увеличении рН величина $I_{\text{пр}}$ этой волны падает, а $E_{1/2}$ смещается в область более отрицательных значений. Изменение формы полярограммы при значениях рН раствора больше 4.2 связано с появлением в нем гидроксокомплексов

трехвалентного хрома, восстанавливающихся с большим перенапряжением. Исходя из значения коэффициента температурной зависимости величины предельной плотности тока, авторы пришли к выводу о диффузионной природе наблюдаемых полярографических волн.

Реакция неполного восстановления ионов трехвалентного хрома $\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ достаточно полно исследована полярографическими методами. При этом было установлено, что механизм и кинетические характеристики этой реакции в существенной степени зависят от состава разряжающихся комплексов. Так, в случае сульфатных растворов неполное восстановление ионов трехвалентного хрома протекает по внешнесферному механизму без существенной перестройки внутренней координационной сферы разряжающегося иона, в то время как в хлоридных растворах механизм электровосстановления внутрисферный [151]. Данные, полученные при изучении электровосстановления ионов трехвалентного хрома типа $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{3-z(x)}$, приведены в табл. 2 [65].

В работе [152] описана реакция неполного восстановления ионов трехвалентного хрома на поверхности висящей ртутной капли. Ученые установили, что на фоне сульфата и перхлората натрия исследуемая реакция является необратимой, в то время как в присутствии хлорида, бромида и в особенности роданида натрия степень обратимости этой реакции существенно возрастает. Исследователи указывают на отсутствие четкой количественной корреляции между гетерогенной константой скорости реакции неполного восстановления ионов трехвалентного хрома и электронными спектрами соответствующих комплексных ионов. Отклонение поведения системы в присутствии различных лигандов исследователи объясняют тем, что на поверхности ртутного электрода протекают процессы специфической адсорбции как самих лигандов, так и их комплексов с трех- и двухвалентным хромом.

Таблица 1.2

Значения кажущегося коэффициента переноса α_k , полученные в электролите с фоном 1М NaClO₄ (pH = 1 – 3) при восстановлении комплексов [Cr(H₂O)₅X]^{3-z(x)} на ртутном электроде, и предполагаемый механизм электрохимической стадии [65]

Лиганд X ^{Z(X)-}	α_k	Интервал потенциалов –E, В (н.в.э.)	Предполагаемый механизм
H ₂ O	0.58	0.5 – 0.85	Внешнесферный
F ⁻	0.58	0.45 – 0.95	Внешнесферный
SO ₄ ²⁻	0.56	0.35 – 0.9	Внешнесферный
Cl ⁻	0.37	0.3 – 0.65	Внутрисферный
Br ⁻	0.43	0 – 0.25	Внутрисферный
NCS ⁻	0.38	0.4 – 0.7	Внутрисферный

Авторы статьи [153, 154] указывают на взаимосвязь спектральных и электрохимических характеристик реакции неполного восстановления ионов Cr³⁺. При смещении максимума полосы поглощения комплекса трехвалентного хрома в длинноволновую область соответственно смещается и потенциал полуволны реакции присоединения первого электрона на полярограмме. Авторы [153] сообщают, что из растворов, поглощающих свет с большей энергией кванта, электровосстановление хрома происходит при более положительных потенциалах. С уменьшением параметра расщепления t_{2g} и e_g – орбиталей иона трехвалентного хрома скорость его электровосстановления замедляется. Таким образом, Фаличева А. И. приходит к выводу о непосредственной связи электрохимических параметров реакции восстановления ионов трехвалентного хрома с электронным строением их соответствующих комплексов. Значение кажущегося коэффициента переноса α при присоединении первого электрона было определено несколькими способами и описано в работе [150]. Оно оказалось равным 0.4 и практически не изменялось при введении в раствор карбамида.

Изучение электрохимических параметров реакции восстановления ионов трехвалентного хрома на ртутном электроде было проведено в работе [155]. Исследования проводили в растворе с фоновым электролитом NaClO_4 . Оказалось, что кажущийся коэффициент переноса реакции восстановления ионов трехвалентного хрома в существенной степени зависит от величины общей ионной силы раствора: с ростом концентрации индифферентного электролита значение α_k уменьшалось до некоторого постоянного значения (для 2 М раствора – до 0.55). На основании проделанных измерений авторы статьи выдвинули предположение, что при восстановлении иона трехвалентного хрома стадии электронного перехода предшествует дегидратация соответствующих аквакомплексов хрома.

1.7.2. Процессы, протекающие на поверхности твердых электродов

По объективным причинам данные, полученные полярографическим методом, нельзя напрямую перенести на процессы, происходящие на поверхности твердых катодах. Как было показано выше, многие исследователи считают, что при восстановлении ионов соединений Cr(III) на твердых электродах важное значение имеет не состояние ионов Cr^{3+} в растворе и строение их комплексов, а состояние поверхности электрода в процессе электроосаждения металла. Поляризация хромового катода в растворах солей трехвалентного хрома была изучена в работе [156]. Катодная поляризационная кривая, полученная на поверхности хрома, как и в случае ртутного капающего электрода, в сильной степени зависит от величины pH электролита. При значениях pH менее 1.5 на суммарной поляризационной кривой виден только один перегиб при потенциале около -0.75 В (н.в.э.). При подщелачивании электролита до значения pH 1.8, на суммарной поляризационной кривой происходит уменьшение наклона и появляется площадка предельного тока.

Участок кривой после предельного тока сдвигался в сторону отрицательных потенциалов на ~ 0.2 В. Сдвиг рН до 2.1 – 2.4 снижал величину площадки предельного тока, а потенциалы участка кривой после него еще больше сдвигались в отрицательную сторону. Авторы статьи пришли к выводу, что при рН ~ 1.1 – 1.5 в растворе сульфата хрома происходят только реакции разряда ионов гидроксония и неполного восстановления ионов трехвалентного хрома. Площадка предельного тока, появляющаяся при более высоких значениях рН электролитов, является результатом концентрационной поляризации разряда ионов водорода. Природа предельного тока достаточно сложная. В этой области потенциалов протекают две реакции: неполного восстановления Cr(III) и выделения водорода. Возможно наступление диффузионных ограничений по ионам гидроксония, учитывая, что рН приэлектродной области 4 – 5 [157]. Кроме того, в этой области потенциалов возможны диффузионные ограничения реакции $\text{Cr(III)} + 1e \rightarrow \text{Cr(II)}$. Таким образом, вышеописанные причины могут являться следствием возникновения на поляризационной кривой слабо выраженной площадки предельного тока.

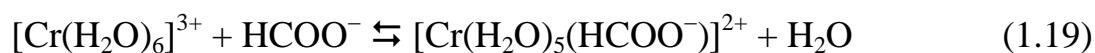
На основании одного вида суммарных поляризационных кривых трудно однозначно судить о кинетике процессов, происходящих при электролизе растворов на основе соединений Cr(III). В статье [94] на основании анализа парциальной поляризационной кривой электроосаждения хрома было обнаружено, что восстановление ионов трехвалентного хрома по схеме $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)} \rightarrow \text{Cr(0)}$ происходит при более положительных значениях потенциала катода (-0.9 В), по сравнению с выделением металлического хрома из растворов, содержащих только ионы Cr^{2+} . Автор объясняет этот факт протеканием сопряженной реакции восстановления при явлениях химической индукции, происходящей в результате образования нестойких промежуточных соединений хрома. В статье также отмечается, что потенциалы выделения хрома из растворов сульфата хрома(III) и хромового ангидрида совпадают. На основании этого автор делает вывод о подобии электрохимических реакций в

электролитах трех- и шестивалентного хромирования. По его мнению, в присутствии сульфат-ионов на поверхности катода формируется не плотная оксидная пленка, а комплексные соединения общего вида $[\text{Cr}_x(\text{H}_2\text{O})_{6x-y-z}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z]^m+$, мицеллы которых образуют агрегаты и пространственные сетки с достаточно хорошей электропроводностью. Идея образования в приэлектродном слое коллоидных частиц перекликается с мнением авторов работ [158, 159].

В статьях [102, 160] было исследовано восстановление ионов Cr^{3+} из формиатного электролита на золотом и хромовом электродах. В работе [102] отмечается, что волна на поляризационной кривой, наблюдаемая при потенциалах $-0.9 \dots -1.1$ В, связана не с разрядом ионов трехвалентного хрома, а представляет собой предельный кинетический ток разряда ионов водорода, вызванный предшествующей диссоциацией муравьиной кислоты, присутствующей в электролите. Волна, соответствующая реакции $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}$, достаточно хорошо выражена на золотом электроде, в то время как на хромовом электроде она нечетка и сливается с подъемом кривой, соответствующей выделению водорода [160].

С целью выяснения механизма электроосаждения хрома авторы [160] снимали парциальные поляризационные кривые, отвечающие брутто-реакции $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(0)}$. На этих кривых ими были обнаружены четкие площадки предельного тока. Величина предельной плотности тока увеличивалась с ростом концентрации ионов трехвалентного хрома, муравьиной кислоты и с уменьшением рН электролита. При концентрации муравьиной кислоты ниже 0.5 моль/л на парциальных поляризационных кривых выделения металлического хрома вместо площадки предельного тока появлялся максимум, связанный с гидроксидобразованием в приэлектродной зоне, резко проявляющимся при недостатке муравьиной кислоты, играющей роль буферизирующей и комплексообразующей добавки.

При анализе предельного тока авторы [148] приходят к выводу, что возможно, в сульфатном электролите он имеет не диффузионную, а кинетическую природу. Появление кинетического предельного тока они объясняют тем, что в присутствии в электролите формиат-ионов электрохимически активными являются ионы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HCOO}^-)]^{2+}$, образующиеся по реакции:



Ссылаясь на кинетическую заторможенность обменных процессов в комплексах трехвалентного хрома, авторы делают вывод о том, что разряду комплекса $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HCOO}^-)]^{2+}$ предшествует замедленная химическая стадия (1.19). При этом перед восстановлением моноформиатного комплекса происходит образование в приэлектродной зоне электроактивных гидроксосоединений молекулярной и возможно коллоидной дисперсности.

Идея о кинетической природе предельного тока в формиатном электролите, высказываемая Даниловым Ф. И. с сотрудниками, дискуссионна. Известно [89], что в присутствии ионов двухвалентного хрома скорость обменных процессов в комплексах трехвалентного хрома возрастает, а по данным работы [94] приэлектродный слой на 70 – 80 % состоит из соединений двухвалентного хрома. Наблюдаемые Даниловым Ф. И. эффекты могут быть объяснены блокировкой части рабочей поверхности электрода частицами электроннеактивных гидроксосоединений хрома(III), на что указывают сами авторы работы [160].

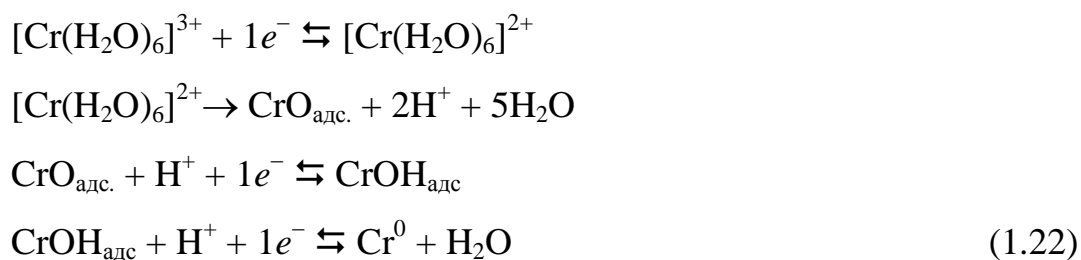
В процессе разряда многозарядных катионов, в принципе, возможен перенос двух и более электронов. Так, одновременный перенос первых двух электронов наблюдался в системе $\text{In}^{3+}/\text{In}^0$ авторами работы [161]. В работе [162] высказывается мнение, что разряд ионов трехвалентного хрома происходит непосредственно в одну стадию по реакции $\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}^0$ без образования промежуточных соединений двухвалентного хрома.

Большинство исследователей все же считают, что процесс восстановления ионов трехвалентного хрома протекает через образование промежуточных соединений двухвалентного хрома. В работах [83, 84] при использовании платинового дискового электрода с кольцом были непосредственно обнаружены промежуточные нестабильные частицы Cr^{2+} . По предположению авторов этих работ, разряд ионов трехвалентного хрома происходит по схеме:



Аналогичный процесс восстановления ионов трехвалентного хрома принимается в работах [109, 163, 164], однако мнения о том, присоединение какого электрона замедленно, являются противоречивыми. По мнению авторов работы [163], замедленным является присоединение первого электрона, о чем свидетельствует значение коэффициента b в уравнении Тафеля, равное 120 мВ. По мнению автора [164], замедлена стадия восстановления промежуточных соединений двухвалентного хрома до металла. Как сообщалось выше, авторы [160] считают, что в определенных условиях процесс электровосстановления ионов трехвалентного хрома лимитируется замедленной химической стадией перестройки их комплексов.

В статье [165] приводится значение тафелевского угла наклона реакции $\text{Cr}^{3+} + 3e^{-} \rightarrow \text{Cr}^0$, равное 60 мВ. В работе [166] высказано предположение о том, что реакция $\text{Cr}^{3+} + 3e^{-} \rightarrow \text{Cr}^0$ лимитируется адсорбцией промежуточных соединений двухвалентного хрома на поверхности электрода. Для процесса электровосстановления ионов трехвалентного хрома автор [166] предлагает следующую схему:



Автор [166] также сообщает о коррозии металлического хрома в исследуемых электролитах на основе сульфата хрома (III) по химическому механизму. Скорость этого процесса невелика, его необходимо учитывать лишь при низких парциальных токах выделения металлического хрома.

Коррозия металлического хрома также наблюдалась авторами работы [167] при изучении поведения Cr^{3+}/Cr электрода в концентрированных растворах. Как сообщают авторы, скорость саморастворения хрома зависит как от pH раствора, так и от концентраций ионов трехвалентного хрома и сульфата аммония в растворе. Коррозия хрома [167] происходит вплоть до потенциала -0.8 В, когда скорости реакций выделения водорода и неполного восстановления хрома уже достаточно велики. Аналогичные явления наблюдались в растворах серной кислоты, где коррозия хрома протекает по химическому механизму [168]. В работе [166] сообщается, что коррозия хрома наблюдается и при более отрицательных потенциалах, соответствующих осаждению металлического хрома.

Предложенный в статье [169] механизм электроосаждения хрома из растворов его трех- и шестивалентных соединений учитывает способность осаждаемого металла к саморастворению. Он базируется на представлении об образовании у поверхности электрода трех различных по значению pH слоев, влияющих на активность металлического хрома.

Механизм реакции электровосстановления ионов Cr^{3+} имеет непосредственное отношение к свойствам осадков, получаемых из электролитов трехвалентного хромирования. В работе [170] указывается, что, благодаря взаимодействию осаждаемого хрома с сульфат-ионами, сера включается в состав гальванического осадка. Авторами установлено, что количество серы в покрытии возрастает с увеличением плотности катодного тока, достигая 0.2 % при $i_k = 30$ А/дм². Включение серы в гальванический осадок приводит к образованию в нем сульфидной фазы Cr_2S_3 .

Включения неметаллов могут существенно изменять механические свойства гальванических осадков хрома. В принципе, состав покрытия, прежде всего, зависит от состава приэлектродного слоя. Поэтому наиболее вероятно включение в покрытие кислорода и водорода из гидроксокомплексов хрома, присутствующих в прикатодной области, а углерода из органических добавок и серы из сульфат-ионов, внедряющихся во внутреннюю координационную сферу иона трехвалентного хрома [171]. В работе [171] сообщается, что включение в гальванический осадок сплава Cr–Ni–Fe указанных выше неметаллов приводит к резкому ухудшению его коррозионных свойств. Поэтому исследование кинетики электровосстановления хрома представляется важным для оптимизации физико-механических свойств покрытий.

В ряде случаев включение неметаллов в гальванический осадок хрома может существенно улучшать его физико-механические свойства. Так, в статьях [107, 172] введение в электролит гипофосфита натрия позволяет получать покрытия сплавом хром-фосфор с улучшенными физико-механическими и коррозионными характеристиками.

Из представленного выше обзора литературы можно сделать следующие выводы:

1. Исследование электроосаждения хрома из электролитов трехвалентного хромирования на сегодняшний день достаточно актуально.

2. Кинетика и механизм электровосстановления хрома из растворов его трехвалентных соединений изучены недостаточно, в литературе приводятся различные и нередко противоречивые данные. Однако механизм электровосстановления хрома из растворов его трехвалентных соединений оказывает непосредственное влияние на качество осаждаемых покрытий. Особенно большая неопределенность в литературных данных связана с формированием прикатодной пленки в ходе электроосаждения. Ее образование более чем вероятно, поскольку, вследствие значительного выделения водорода, рН прикатодной зоны повышается. Однако большинство

предложенных в литературе моделей электроосаждения хрома не рассматривают факт образования такой пленки или не описывают её изменение в процессе электролиза.

3. Известно, что при электроосаждении хрома из электролитов трехвалентного хромирования лимитирующей стадией процесса может быть реакция электровосстановления двухвалентного хрома до металла. Однако работы, посвященные исследованию кинетики и механизма электровосстановления хрома из растворов его двухвалентных соединений немногочисленны и неполно раскрыты. Поэтому необходимы более детальные исследования процесса электровосстановления Cr(II).

4. Не сформулированы причины прекращения электроосаждения хрома из большинства известных в настоящее время электролитов. Причины, по которым возможно толстослойное хромирование в ряде разработанных электролитов, пока не выяснены, что затрудняет разработку новых эффективных электролитов для осаждения толстых слоев хрома из электролитов, содержащих Cr(III).

5. В литературе весьма малочисленны работы по электроосаждению сплавов хрома с тугоплавкими металлами, хотя получение таких покрытий могло бы быть перспективным с точки зрения противокоррозионной защиты.

6. В связи с причиной, изложенной в п.5, не исследовано коррозионно-электрохимическое поведение сплавов хрома с тугоплавкими металлами, полученных электролизом, даже в наиболее часто встречающихся на практике коррозионных средах.

Сделанные выводы по обзору литературы позволили сформулировать цель и задачи работы, положенные в основу экспериментальной части данной диссертации.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Приготовление электролита

Для электроосаждения хрома и его сплавов в работе использовались электролиты на основе хлоридов Cr(III) и Cr(II). Составы используемых электролитов приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1
Составы применяемых электролитов

Компонент и его квалификация	Химическая формула	Концентрация, моль/л
Электролит I		
хлорид хрома (х.ч.)	$\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	1.0
вода:диметилформамид ($n_D^{20}=1.4273$)	$\text{H}_2\text{O}:\text{DMFA} = 1:1$ (по объему)	до 1л
Электролит II		
хлорид хрома (х.ч.)	CrCl_2	1.0
вольфрамат натрия (х.ч.)	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	0.05
вода:диметилформамид ($n_D^{20}=1.4273$)	$\text{H}_2\text{O}:\text{DMFA} = 1:1$ (по объему)	до 1л

Соли дополнительной очистке не подвергали. Для очистки диметилформамида его предварительно перегоняли. ДМФА хранили в склянке из темного стекла.

Учитывая некоторую неопределенность в составе кристаллогидрата хлорида хрома (III), вызванную переменным количеством молекул кристаллизационной воды, перед приготовлением рабочего электролита готовили концентрированный раствор CrCl_3 («концентрат»). В нем аналитическими методами [173] определяли точную концентрацию Cr(III); в

дальнейшем из концентрата готовили рабочие электролиты. Для этого необходимые количества концентрата хлорида хрома и вольфрамата натрия растворяли в дистиллированной воде при нагревании до 40 – 60°C. Затем в охлажденный раствор вводили необходимое количество ДМФА при постоянном перемешивании.

pH растворов поддерживали в интервале 1.6 – 1.8. Корректировку величины pH проводили при помощи концентрированных растворов соляной кислоты или гидроксида натрия. Контроль pH проводили с помощью электронного pH-метра TELEKO, индикаторный электрод – стеклянный, сравнения – хлоридсеребряный, погрешность измерений ± 0.05 . Градуировку прибора осуществляли по стандартным буферным растворам.

Электролиз проводили при 25 и 45°C в термостатируемой ячейке без разделения катодного и анодного пространств. В качестве анода использовали сетку из платинированного титана. В исследованиях [174, 175] указывается, что на Pt/PtO_x-аноде скорость электроокисления Cr(III) достаточно мала, что позволяет использовать эти аноды в ячейке без разделения катодного и анодного пространств. Точность поддержания температуры составляла 1°C.

Для установления закономерностей электровосстановления соединений Cr(II) ряд экспериментов был выполнен в растворе, содержащем, вместо CrCl₃·6H₂O, хлорид хрома (II). Приготовление такого электролита производили в герметичном боксе с инертной атмосферой аргона, все растворы были тщательно деаэрированы.

Электроосаждение хрома в этом случае так же проводили в термостатируемой ячейке в боксе с инертной атмосферой (аргон). В камеру постоянно подавался аргон, избыточное давление периодически стравливалось через обратный клапан, установленный на верхней стенке бокса. При использовании для электроосаждения электролита на основе хлорида хрома (II) катодное и анодное пространства были разделены при помощи катионообменной мембраны Nafion[®].

2.2. Подготовка катодов перед нанесением покрытий

В зависимости от конкретной решаемой задачи в качестве катодов использовались медные, титановые, стальные и платиновые пластины с геометрической поверхностью 1.0 см^2 ($1 \times 1 \text{ см}$).

Медные образцы обезжиривались венской известью, затем на 20 секунд погружались в раствор HNO_3 20 мас.%, тщательно промывались и сушились. Непосредственно перед электроосаждением медные образцы активировались в 20 мас.% растворе H_2SO_4 в течение 1 минуты (без нагревания).

Титановые образцы обезжиривались венской известью и активировались в растворе HCl 17 мас.% при температуре $50 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 минуты.

Аналогично проводилась и подготовка платиновых образцов.

Стальные образцы обезжиривались венской известью, затем катодно обезжиривались при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ при i 10 А/дм^2 в течение 10 минут в растворе следующего состава, г/л: NaOH – 10, Na_2CO_3 – 30, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ – 30, Na_2SiO_3 – 3.

Затем на 30 секунд активировались в растворе HCl 17 мас.%.

После каждой операции образцы промывались в большом количестве дистиллированной воды.

Рабочие участки образцов изолировались от нерабочих, при помощи химически стойкого лака, получаемого растворением органического стекла (полиакрилатов) в хлороформе.

2.3. Определение выходов по току

Определение выхода по току сплава хром-вольфрам

Выход по току сплава определяли гравиметрическим методом.

$$BT_{\text{спл}} = \frac{\Delta m_{\text{спл}}}{q_{\text{спл}} \times I \times \tau} \times 100\% \quad (2.1)$$

Выход по току хрома в сплав рассчитывали по формуле:

$$BT_{Cr} = \frac{\Delta m_{\text{спл}} \times \omega_{Cr}}{q_{Cr} \times I \times \tau} \times 100\% \quad (2.2)$$

Выход по току вольфрама в сплав рассчитывали по формуле:

$$BT_W = \frac{\Delta m_{\text{спл}} \times \omega_W}{q_W \times I \times \tau} \times 100\% \quad (2.3)$$

где $\Delta m_{\text{спл}}$ – масса сплава, определяемая по привесу катода, г;

I – сила тока, А;

τ – время электролиза, ч;

$q_{\text{спл}}$ – условный электрохимический эквивалент сплава, определяемый по формуле:

$$\frac{1}{q_{\text{спл}}} = \frac{\omega_{Cr}}{q_{Cr}} + \frac{\omega_W}{q_W} \quad (2.4)$$

где ω_{Cr} – массовая доля хрома в сплаве;

ω_W – массовая доля вольфрама в сплаве.

Массовые доли хрома и вольфрама в покрытиях определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии содержания хрома и вольфрама в водных средах после растворения полученного покрытия (см. ниже).

q_{Cr} – электрохимический эквивалент хрома, г/А·ч;

q_W – электрохимический эквивалент вольфрама, г/А·ч.

2.4. Поляризационные измерения

Поляризационные измерения проводили в трехэлектродной термостатируемой ячейке (рис. 2.1) в потенциостатическом и гальваностатическом режиме. Кривые получены при помощи потенциостата/гальваностата ИРС-Pro L. Электродный потенциал задавали (измеряли) относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения ($E_{\text{Ag/AgCl}} = +0,200$ В). Правомерность использования AgCl/Ag –

электрода в растворах, содержащих диметилформамид, показана в работе [176]. С другой стороны, применение каломельного электрода сравнения в этих условиях нецелесообразно, т.к. возможно диспропорционирование каломели.

В работе все данные пересчитаны относительно стандартного водородного электрода. В тех случаях, когда это было необходимо, проводили продувку раствора аргоном (30 мин) для удаления растворенного кислорода.

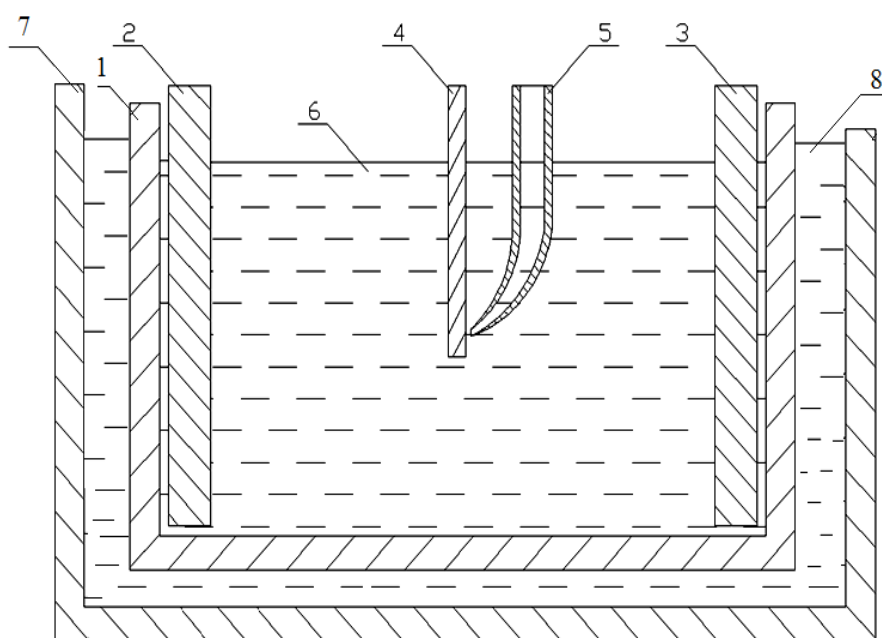


Рис. 2.1. Трехэлектродная ячейка для изучения свойств сплава Cr-W методом снятия поляризационных кривых. 1 – стеклянная емкость, 2,3 – противоэлектроды из платинированного титана, 4 – рабочий электрод, 5 – капилляр Лuggина-Габера, 6 – электролит, 7- рубашка, 8- теплоноситель (вода).

Расстояние между кончиком капилляра Лuggина-Габера и рабочим электродом составляло ~ 1 мм и строго фиксировалось. Омическое падение потенциала в этом слое раствора определяли по кривым спада потенциала при отключении поляризующего тока (рис. 2.2).

В тех случаях, где материал электрода не оговорен отдельно в качестве рабочего электрода при снятии катодных кривых, используются медные

пластины площадью 1 см^2 , предварительно покрытые хромом или сплавом толщиной около 1 мкм .

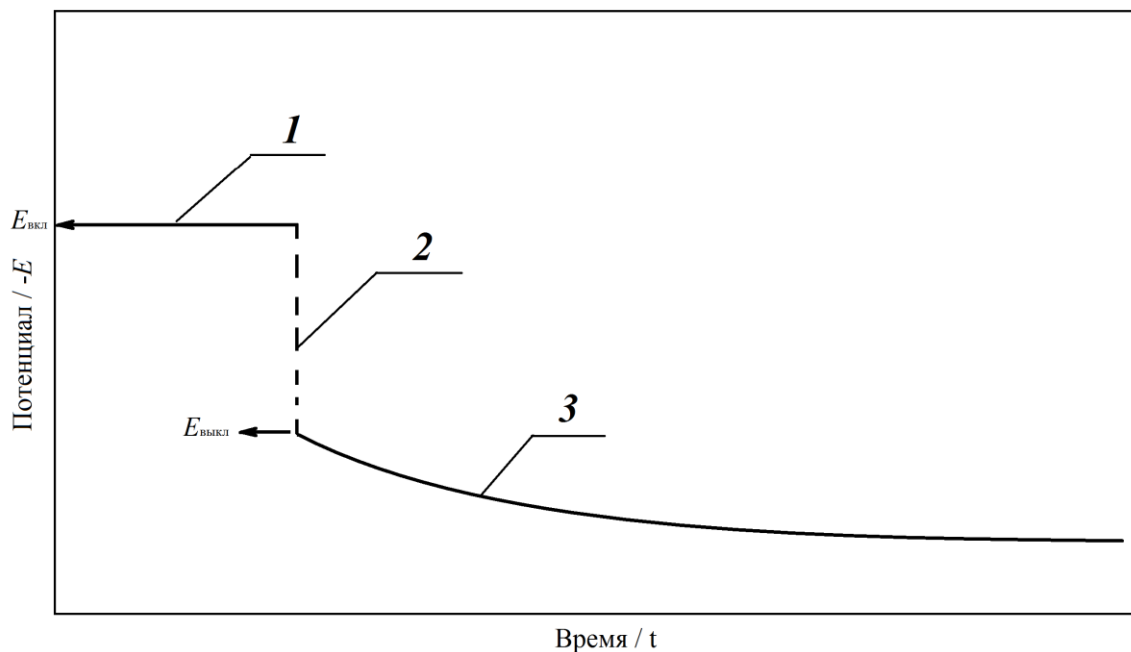


Рис. 2.2. Схема измерения омического падения потенциала между катодом и кончиком капилляра Луггина-Габера. Участок 1 — момент отключения поляризующего тока; участок 2 — омическое падение потенциала; участок 3 — падение потенциала вследствие деполяризации.

Парциальная плотность тока восстановления каждого компонента рассчитывалась по формуле:

$$i_i = \frac{i \times BT_i}{100\%} \quad (2.5)$$

где i — суммарный ток, идущий на все реакции, А/дм^2 ;

BT_i — выход по току i -го компонента, %.

Анодные суммарные потенциодинамические кривые снимались на сплаве со скоростью развёртки потенциала 1 мВ/с при сканировании потенциала электрода от стационарного до потенциалов, при которых происходило активное растворение покрытия в следующих коррозионных средах:

1. H_2SO_4 (0,5M);

2. H_2SO_4 (0,5M) + NaCl (0,5M);
3. NaCl (0,5M);
4. HCl (1M).

2.5. Определение морфологии полученных покрытий методом сканирующей электронной микроскопии

Исследование морфологии поверхности получаемых осадков, а также определение их локального химического состава проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5300LV фирмы JEOL с приставкой для рентгеновского микроанализа Link (Oxford), с дисперсией по энергиям. Определение локального химического состава полученного покрытия проводили методом микрорентгеноспектрального анализа с точностью $\pm(2 - 5)$ ат.%. Глубина сканирования составляла $\sim 1,0$ мкм. Данные о химическом составе поверхностного слоя электрода собирались с участка поверхности радиусом $\sim 0,6$ мкм (600 нм).

2.6. Ускоренные коррозионные испытания в камере соляного тумана

Ускоренные испытания в камере соляного тумана производились в соответствии с ГОСТ 9.401-91 «Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов». Распыление 5 % раствора NaCl происходило в течение 15 мин через каждые 45 мин. Температура в камере 35 ± 3 °C. Площадь образцов с нанесенным покрытием составляла 9 см^2 .

Согласно ГОСТу 9.401-91 60 часов пребывания в камере соляного тумана соответствует 1 году эксплуатации в морской атмосфере. Оценку коррозионных поражений после проведения испытаний в климатической

камере проводили по ГОСТ 9.311-78 «Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. Метод оценки коррозионных поражений». Кроме того, периодически проводилось взвешивание образцов с нанесенным покрытием с использованием микровесов (точность ± 0.000005 г).

2.7. Определение методом атомно-эмиссионной спектроскопии содержания хрома и вольфрама в водных средах после растворения и ускоренных коррозионных испытаний покрытий

Коррозионные среды после длительной выдержки в них образцов, с нанесенными Cr–C–W покрытиями, а также растворы после растворения нанесенных покрытий анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (AES ICP) при длинах волны для Cr и W соответственно $\lambda_{Cr}=205,559$ нм, $\lambda_W=207,911$ нм.

Выбор данного метода в качестве контрольного был обусловлен тем, что он характеризуется высокой точностью (до 1 %) и широким диапазоном линейности между величиной аналитического сигнала и концентрацией, составляющим обычно несколько порядков.

2.8. Определение элементного состава и степени окисления элементов в поверхностных слоях методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Элементный состав поверхностных слоев и степени окисления элементов в них определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре RNL 5500 ESCA фирмы Physical Electronics. Для возбуждения фотоэмиссии использовали AlK_{α} излучение ($h\nu = 1486.6$ эВ) мощностью 330 Вт. Давление

остаточных газов в камере анализа составляло $5 \cdot 10^{-10}$ Торр. Спектры высокого разрешения (ВР) $C1s$, $O1s$, $W4f$ снимали при энергии пропускания анализатора 11.75 эВ и плотности сбора данных 0.1 эВ/шаг, $Cr2p$ – при 29.35 эВ и 0.125 эВ/шаг. Аппроксимацию спектров ВР выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса-Лоренца с добавлением асимметрии для $Cr2p$ и $W4f$. Калибровка всех спектров ВР произведена по пику 1 дублета 1-1' спектра $Cr2p$ от Cr^0 – 574.4 эВ.

Атомные концентрации элементов определяли по обзорным спектрам методом факторов относительной чувствительности. Травление поверхности проводили ионами Ar^+ с энергией 2 кэВ, что приблизительно соответствует скорости травления 2 нм/мин.

Относительная погрешность в рамках использования метода составляла 1 – 2 ат.%. Были построены концентрационные профили элементов по толщине поверхностного слоя (0 – 20 нм).

Химический анализ состава покрытий непосредственно на поверхности затруднен вследствие больших количеств углерода и кислорода, адсорбированных на поверхности. Поэтому эти данные следует рассматривать как ориентировочные. Однако использованный метод давал адекватную информацию об агрегации того или иного элемента на поверхности покрытия.

2.9. Определение ионного состава поверхностных слоев методом времяпролётной вторично-ионной масс спектроскопии

Состав образца исследовался методом времяпролётной вторично-ионной масс спектроскопии (ВП ВИМС) с помощью установки TOF-SIMS 5 производства IONTOF (Германия). Прибор оснащён двумя ионными пушками: LMIG (liquid metal ion gun) и DSC (dual source column). LMIG продуцирует первичные ионы Bi^+ с энергией 25 кэВ (14 нА в режиме постоянного тока)

короткими импульсами длительностью порядка 1 нс и используется для получения из образца аналитических вторичных ионов. DSC производит, в зависимости от режима работы, ионы Cs^+ (ток 160 нА), либо O_2^+ (ток 500 нА) с энергией 2 кэВ и служит для ионного травления поверхности. Ионные пучки обеих пушек разворачиваются в растр для исследования областей до 500×500 мкм и травления областей до 1000×1000 мкм. В данной работе анализ выполнялся в квадратах 150×150 мкм с разрешением 128×128 точек, травление – в квадратах 400×400 мкм для исключения краевых эффектов. Для увеличения чувствительности при анализе положительных ионов травление осуществлялось ионами O_2^+ , при анализе отрицательных – ионами Cs^+ . Режим работы масс-анализатора стандартный, с энергией вторичных ионов на входе ионного зеркала 2 кэВ.

Статические массовые спектры были получены с поверхности, подвергнутой кратковременному ионному травлению (5 – 10 секунд) для удаления поверхностных загрязнений и активации выхода ионов соответствующей полярности. Профили распределения элементов по глубине получались циклическим травлением в течение 5 секунд и измерением масс-спектра длительностью до 20 кадров. Идентификация пиков в масс-спектре осуществлялась как по положению максимума, так и по соответствию отношений интенсивности различных изотопов к природным.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

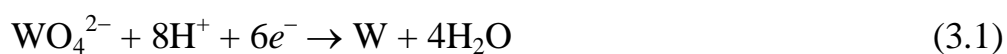
3.1. Закономерности электроосаждения хрома из водно-диметилформамидных растворов, содержащих соединения Cr(III)

Электроосаждение хрома легированного вольфрамом представляет собой сложную технологическую задачу. Применение растворов, содержащих CrO_3 , затруднено не только в силу их токсичности, но и тем, что при введении соединений W(VI) в их состав происходит выпадение вольфрамовой кислоты и раствор разлагается.

В качестве первого приближения была предпринята попытка введения вольфрамата натрия в глицинатные, формиатные и оксалатные растворы по аналогии с электрохимическим осаждением сплава Cr–Mo [14]. Однако при небольших концентрациях вольфрамата натрия в растворе катодные осадки почти не содержали W, в то время как увеличение концентраций вольфрамата натрия приводило к осаждению покрытий неудовлетворительного качества (Приложение 1).

Также были протестированы цитратные растворы (Приложение 1), так как в присутствии цитрат-ионов происходит «индуцированное» осаждение вольфрама [31, 32]. Однако эти эксперименты также не привели к успеху, так как, по-видимому, хром связывается с цитрат-ионами в прочные комплексы, разряд которых затруднен.

Восстановление вольфрама (VI) до металлического вольфрама в водных растворах протекает по уравнению 3.1 [98]:



Равновесный стандартный электродный потенциал этой реакции составляет $E^\circ = 0.05 \text{ В}$.

В реальных условиях при pH 2 – 6 в растворе вольфрамата преобладают метавольфраматы [15], и правильнее было бы записать уравнение (3.1) в следующем виде:



При этом, как видно из уравнения, этот процесс сопровождается сильным дополнительным защелачиванием приэлектродного пространства, что может негативно сказаться на состоянии соединений Cr(III), находящихся в приэлектродном слое. Таким образом, при введении значительного количества вольфрамата натрия в водный электролит «трехвалентного» хромирования процесс электроосаждения хрома может прекратиться из-за блокировки поверхности электрода гидроксидными соединениями хрома (III).

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.

Основным компонентом сплава Cr–C–W, полученного авторами, является Cr (более 90 мас.%). Следовательно, основные закономерности электроосаждения сплава будут определяться кинетикой электроосаждения хрома из электролитов «трехвалентного» хромирования. Предполагается, что при электровосстановлении хрома (III) до металла в прикатодной области реализуются достаточно отрицательные потенциалы, при которых также происходит электровосстановление и включение в состав сплава вольфрама. Введение последнего компонента в сплав должно повышать коррозионную стойкость хромового покрытия в хлоридсодержащих коррозионных средах.

Таким образом, одной из задач нашей работы является исследовать процессы, протекающие в приэлектродной области, а также предложить

методы, направленные на осаждение толстых покрытий хрома из электролитов на основе соединений хрома (III).

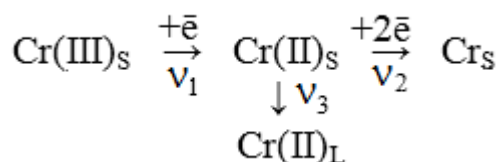
Электрохимическое получение хрома из растворов, содержащих его трехвалентные соединения, исследуются уже много лет [177, 178, 179]. Это связано с меньшей экологической опасностью соединений Cr(III) по сравнению с Cr(VI), вдвое большим электрохимическим эквивалентом хрома, облегчением очистки сточных вод. Однако существенным недостатком электролитов «трехвалентного» хромирования является сложность получения толстых (> 10 мкм) слоев хрома. Это вызвано уменьшением выхода по току хрома с течением времени в большинстве предложенных к настоящему времени растворов [180, 181, 182]. Причины этого явления до сих пор окончательно не выяснены.

Известно [178, 183, 184], что Cr(III) образует большое количество кинетически инертных координационных соединений. Их электрохимические свойства различны, в этом случае образование какого-либо электрохимически неактивного комплекса Cr(III) в приэлектродной области приведет к прекращению его электровосстановления [183].

Очевидно, что состав прикатодной области в процессе электровыделения хрома из растворов, содержащих соединения Cr(III), существенно отличается от состава раствора в целом. Процесс электрокристаллизации хрома сопровождается выделением водорода, что приводит к возрастанию pH в непосредственной близости от катода. Избыточное подщелачивание вызывает образование гидроксидных соединений Cr(III) в непосредственной близости от катода. Достаточно низкий pH гидроксидообразования Cr(III) легко может быть достигнут уже в первые секунды электролиза. В результате в прикатодной зоне возникает специфическая область, физико-химические параметры которой (плотность, вязкость, электропроводность) сильно отличаются от объемных значений.

Аналогичные явления протекают при разряде многих ионов поливалентных металлов [110, 185, 186]. В случае хромирования из соединений Cr(VI) считают, что возникновение такой «пленки», преимущественно состоящей из соединений Cr(III) [187, 188], необходимо для достижения сильно отрицательных электродных потенциалов на границе электрод–«пленка», что приводит к возможности электрокристаллизации хрома [188].

В случае электролиза водных и водно-органических растворов, содержащих соединения Cr(III), есть еще одно обстоятельство, вызывающее изменение состава приэлектродного слоя. Дело в том, что соединения Cr(III) восстанавливаются до металла ступенчато через соединения Cr(II) по следующей схеме [37]:

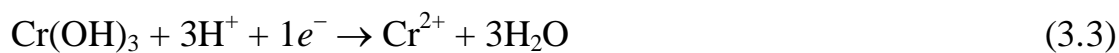


Если $\nu_1 \gg \nu_2 + \nu_3$, то в приэлектродном слое должны накапливаться соединения Cr(II). Такой случай кажется очень реальным, поскольку скорость электронного обмена в паре Cr(III)/Cr(II) достаточно велика [65]. Накопление двухвалентного хрома происходит постепенно, в течение ~10 – 20 минут после начала электролиза.

Соединения Cr(II) обладают гораздо большими рН гидроксидообразования по сравнению с Cr(III) [72, 189]. Очевидно, что изменение химического состава прикатодного слоя приводит к изменению физико-химических свойств прикатодной пленки. Этот вопрос пока не исследован в достаточной степени. Кроме того, следует отметить, что даже небольшие количества Cr(II) могут существенно повлиять на электроосаждение хрома. Например, соединения Cr(II) лабилизируют кинетически инертные комплексы Cr(III), что приведет к изменению состава приэлектродного слоя [183, 184].

В литературе указывается, что при разработке электролитов «трехвалентного» хромирования следует учитывать комплексообразование не только ионов Cr(III), но и Cr(II) [53, 190].

Образование соединений Cr(II) в значительных количествах, характеризующегося гораздо более высоким рН гидроксидообразования, будет влиять на толщину, плотность и электропроводность «пленки», что безусловно, воздействует и на процесс электроосаждения. В частности, прикатодная пленка может частично растворяться. Действительно, значение рН в прикатодном слое в процессе электровосстановления хрома из электролитов на основе соединений Cr(III) составляет около 4.0 – 5.0 [191]. При таких значениях рН только гидроксид Cr(III) остается стабильным, при этом гидроксид Cr(II) не образуется. Таким образом, растворение прикатодной пленки вызвано образованием соединений Cr(II), которое может быть описано следующим уравнением:



Как следствие, потенциал на границе раздела электрод–«пленка» изменится при электролизе в гальваностатических условиях. Это изменение влияет на скорость электрохимических реакций, происходящих на катоде. Уменьшение скорости электроосаждения хрома вызовет снижение его выхода по току.

3.1.1. Химический состав катодных осадков хрома

Своеобразие электрохимических и химических реакций, протекающих в прикатодном слое при электролизе водно-органических растворов Cr(III), может повлиять на химический и физический состав катодных покрытий.

При пропускании тока ($i \geq 0.05 \text{ А/см}^2$) на катоде происходит образование металлического покрытия. Согласно данным

микрорентгенспектрального анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, катодный осадок фактически представляет собой систему Cr–C и содержит до ~20 ат.% углерода.

Включение углерода в состав хромовых покрытий типично для растворов хромирования на основе Cr(III) [17, 18, 19, 192, 193], в состав которых вводят органические лиганды (чаще всего формиат- или оксалат-ионы) либо растворители (ДМФА, формамид, метанол). Предполагается, что электроактивные соединения Cr(III) и Cr(II), образующиеся в прикатодной области, содержат эти лиганды [96, 194]. При их разряде органические лиганды не успевают диффундировать в объем раствора, и продукты их деструкции включаются в состав образующегося на катоде покрытия. Возможно, что такие процессы происходят и при электролизе водно-органических растворов. Не исключено, что молекулы ДМФА входят в состав двойного слоя на границе электрод–электролит [195].

Согласно данным РФЭС, на поверхности хромовых покрытий также зафиксированы кислород и углерод. Количество кислорода резко снижается при проведении ионного травления, и уже на глубине ~10 нм содержание кислорода равно ~8 ат.%, а количество углерода остается очень большим (~30 ат.%).

3.1.2. Оценка корректности использования величины $\frac{\Delta R}{R_0}$ для

оценки состояния приэлектродной «пленки»

Многие рассуждения, сделанные в этом разделе диссертационной работы, основаны на предположении о существовании в приэлектродной области «пленки», состоящей из оксидно-гидроксидных соединений Cr(III). Изменение ее состояния при электролизе должно приводить к нестационарности процесса хромирования. Их изучение совершенно

необходимо для создания четкой и непротиворечивой картины катодных процессов, протекающих в растворах, содержащих соединения Cr(III), в процессе электролиза. Вместе с тем большинство методов исследования состава приэлектродного слоя в данном случае неприменимо, поскольку раствор обладает интенсивной окраской и процесс электрокристаллизации хрома сопровождается интенсивным выделением водорода. Поэтому прямых экспериментальных методик наблюдения такой «пленки» мало, и большинство авторов, если и упоминают о ее существовании, ограничиваются рассуждениями, основанными на косвенных доказательствах.

В данной работе за состоянием прикатодной области следили по изменению активного сопротивления слоя раствора между кончиком капилляра Лугина-Габера и катодом. Перечислим основные факторы, влияющие на величину $\frac{\Delta R}{R_0}$:

- 1) газонаполнение приэлектродного слоя. Газ (водород) является неэлектропроводной средой, и, очевидно, увеличение газонаполнения приведет к возрастанию величины R прикатодной области;
- 2) уменьшение концентрации ионов-переносчиков тока в прикатодном слое, происходящее в результате протекания электрохимических реакций, что приведет к возрастанию величины R прикатодной области;
- 3) образование малоэлектропроводных приэлектродных «пленок»;
- 4) повышение локальной температуры приэлектродного слоя.

Понимая, что на величину $\frac{\Delta R}{R_0}$ влияет много факторов, мы, тем не менее, вынуждены выбрать эту величину для контроля состояния приэлектродного слоя, поскольку прямые методы неприменимы.

С этой целью для выявления связи между величиной $\frac{\Delta R}{R_0}$ и химической природой процессов, происходящих в прикатодном слое, были проведены следующие эксперименты. Были приготовлены растворы, аналогичные по составу исследованным ранее, в которых хлорид хрома (III) был заменен на хлорид алюминия и хлорид железа (III) соответственно. Величины pH гидроксидообразования для катионов Cr(III), Al(III) и Fe(III) составляют соответственно 4.0, 3.3, 1.5 в 1М растворах. Однако выделение алюминия из водных растворов невозможно; крайне маловероятно и то, что в процессе электролиза в приэлектродном слое будут накапливаться соединения алюминия в более низких степенях окисления. В этом растворе величина $\frac{\Delta R}{R_0}$ была неизменна во времени (рис. 3.1, кр. 4), что вызвано динамическим постоянством химического состава прикатодной области при электролизе.

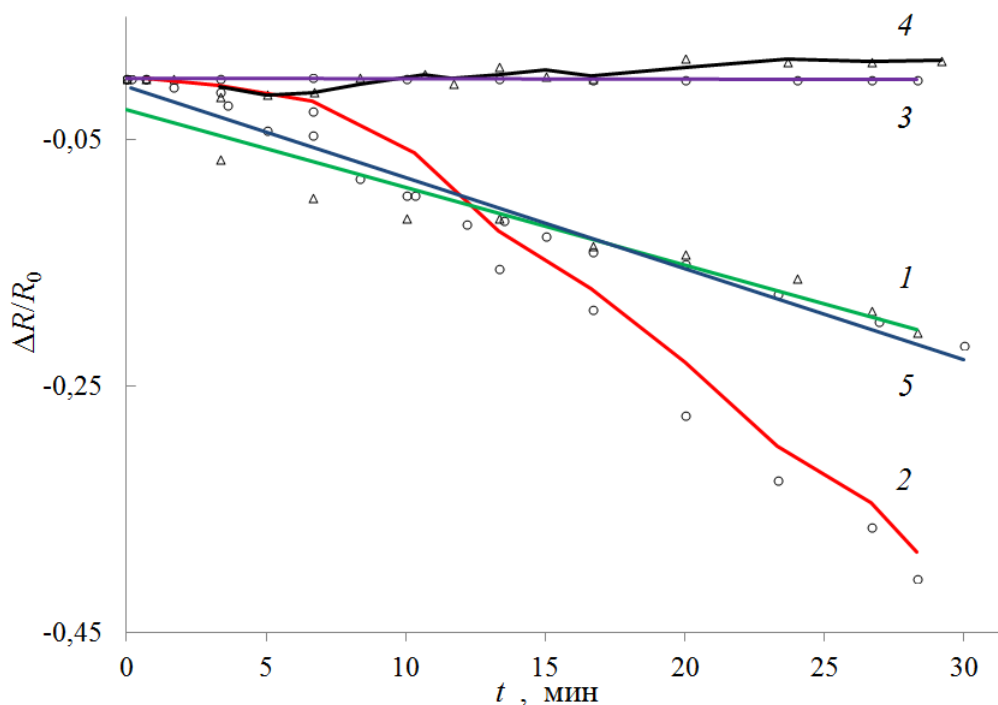


Рис. 3.1. Зависимости $\frac{\Delta R}{R_0}$ в прикатодной области от времени электролиза для электролитов на основе Cr(III) (1, 2), Cr(II) (3), Al(III) (4) и Fe(III) (5). Кривые (1,3,4,5) были получены в гальваностатическом режиме, кривые (2) - в потенциостатическом режиме.

Из раствора, содержащего хлорид железа(III) возможно осаждение железа [196, 197], кроме того, при катодной поляризации в приэлектродном слое происходит накопление соединений Fe(II), рН 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. 3.1, кр. 5). По-видимому, природа химических процессов, происходящих при электролизе растворов, содержащих CrCl₃ и FeCl₃, подобна. Однако вследствие гораздо менее отрицательного равновесного потенциала пары Fe²⁺/Fe по сравнению с Cr²⁺/Cr потенциал E_2 не достигает таких значений, когда электрокристаллизация железа становится невозможной, и осаждение железа не прекращается.

3.1.3. Электролиз раствора «трехвалентного» хромирования в гальваностатических и потенциостатических условиях. Влияние состояния приэлектродного слоя на процесс электроосаждения хрома

В гальваностатических условиях скорость электроосаждения хрома из раствора на основе соединений Cr(III) снижается в процессе электролиза (рис. 3.2, кр. 1). Наиболее резкое снижение (от 0.5 до 0.3 мкм/мин) происходит в первые пять минут электролиза. В то же время, при электроосаждении хрома из растворов Cr(VI), а как будет показано ниже, и из соединений Cr(II), скорость электрокристаллизации металла постоянна во времени и составляет ~0.35 мкм/мин. Процесс электроосаждения хромового покрытия из растворов на основе соединений Cr(III) сопровождается уменьшением относительного сопротивления прикатодного слоя (рис. 3.1, кр. 1) и постоянством этой величины в растворе на основе соединений Cr(II). Полученные результаты могут быть интерпретированы следующим 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. 3.3).

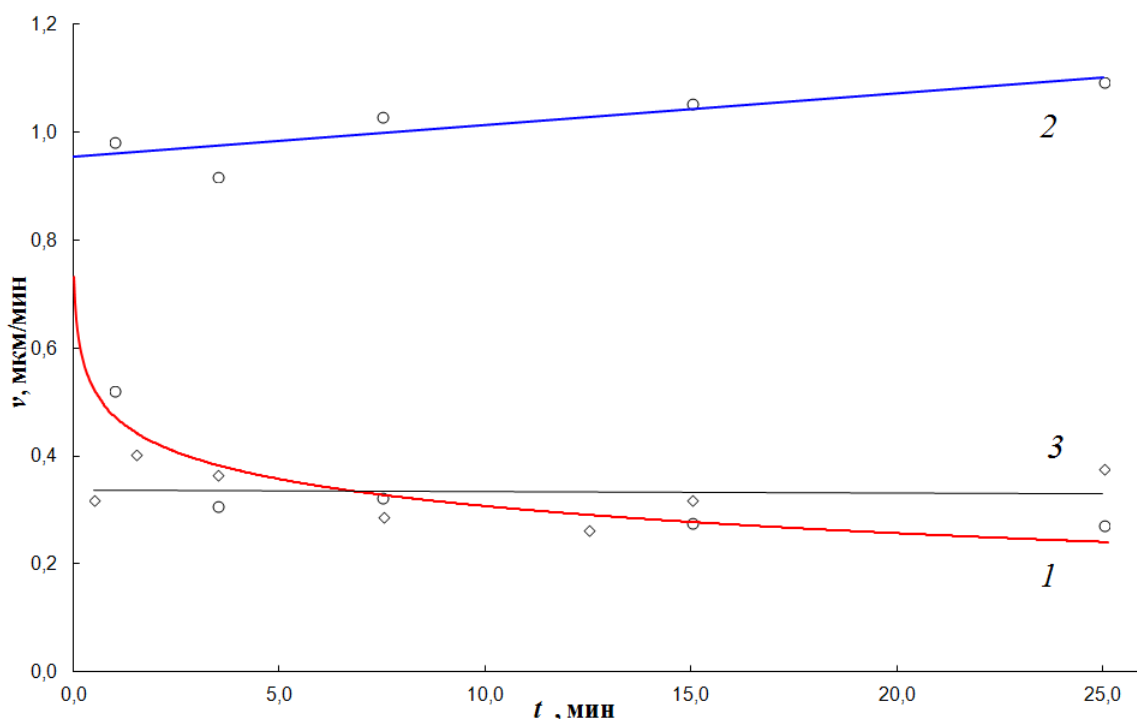


Рис. 3.2. Зависимости скорости электроосаждения хрома от времени электролиза для электролитов, на основе Cr(III) (кр.1,2) и Cr(II) (кр.3). Кривые (1,3) были получены в гальваностатических условиях электролиза ($i = 0,125 \text{ A/cm}^2$ для кривой (1) и $0,03 \text{ A/cm}^2$ для кривой (3)). Кривая (2) получена в потенциостатических условиях ($E - IR = -0.98 \text{ В}$).

В принципе можно говорить о двух межфазных границах: электрод–«пленка» и «пленка»–раствор. Поскольку приэлектродная область, в которой идет образование гидроксидных соединений хрома, обладает высоким значением электрического сопротивления, именно в ней происходит наиболее резкое изменение потенциала. Именно это падение потенциала и $\Delta R_{\text{пленки}}$ вносит значительный вклад в аддитивную величину $\frac{\Delta R}{R_0}$, которая определялась в работе. Однако само по себе значение $\Delta R_{\text{пленки}}$ не оказывает никакого влияния на скорость электрохимических реакций. Дело в том, что электрохимические реакции, протекающие с переносом электрона через

межфазную границу проводник I рода – проводник II рода, очевидно, проходят на межфазной границе электрод–«пленка», поскольку оксидно-гидроксидные соединения хрома обладают преимущественно ионной проводимостью [110].

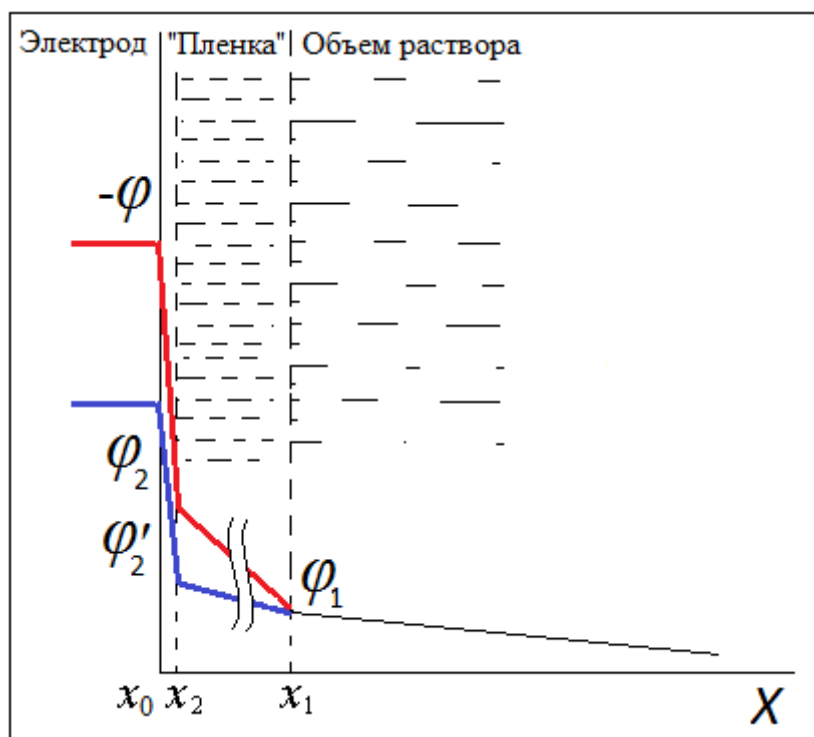


Рис. 3.3. Схема распределения потенциала в приэлектродной области.

В этом случае скорость реакции электрокристаллизации хрома зависит от $\Delta_{\text{пленка}}^M \varphi$. Эту величину измеряют относительно гальвани-потенциала ($\Delta_L^M \varphi$) электрода сравнения и говорят о величине электродного потенциала $E = (\Delta_{\text{пленка}}^M \varphi)_{\text{иссл. сист.}} - (\Delta_L^M \varphi)_{\text{эл. сравн.}}$.

Величина E оказывает решающее влияние на скорость электроосаждения хрома. В условиях образования в непосредственной близости от электрода гидроксидных соединений они могут частично блокировать поверхность электрода. Это приведет к ингибированию реакций выделения водорода и восстановления соединений Cr(III) до Cr(II), что вызовет сдвиг электродного потенциала в более отрицательную сторону. В этих условиях гидроксокомплексы хрома, входящие в состав обсуждаемой «пленки», смогут восстановиться до металлического состояния. Таким образом, произойдет электроосаждение Cr^0 .

Соединения Cr(II), накапливающиеся около электрода в результате неполного восстановления соединений Cr(III), обладают более высоким рН гидроксидообразования, чем Cr(III) [72, 189]. Восстановление Cr(III)→Cr(II), протекающее в большей степени приведет к растворению оксидно-гидроксидных соединений в приэлектродной зоне. Величина R приэлектродной области, измеряемая экспериментально, уменьшится. Но самое главное то, что потенциал электрода станет менее отрицательным. Из данных таблицы 3.1 видно, что в гальваностатических условиях оба из обсуждаемых эффектов имеют место. Например, за время электролиза электрическое сопротивление прикатодного слоя уменьшилось на 0.799 Ом, при этом потенциал электрода с учетом омической составляющей сместился в положительную область потенциалов на 19 мВ.

Таблица 3.1

Зависимость электродного потенциала (отн. с.в.э.) на межфазной границе электрод-«пленка» (с корректировкой омической составляющей падения потенциала) и электрического сопротивления прикатодного слоя от времени электролиза в гальваностатических условиях. Пояснения в тексте.

Время электролиза за (τ), с	$E_{\text{изм}} = (\Delta_{L,x1}^M \varphi) - (\Delta_L^M \varphi)_{\text{cp}}$, мВ	Электрическое сопротивление прикатодного слоя (R), Ом	Омическое падение напряжения в пленке (IR), мВ	$E_{\text{кор}} = E - IR = (\Delta_{L,x2}^M \varphi) - (\Delta_L^M \varphi)_{\text{cp}}$, мВ
40	-1410	3.882	-389	-1021
200	-1380	3.63	-364	-1016
400	-1367	3.509	-352	-1015
600	-1365	3.445	-350	-1015
800	-1360	3.446	-346	-1014
1000	-1347	3.357	-337	-1010
1200	-1343	3.329	-334	-1009
1440	-1333	3.255	-327	-1006
1600	-1323	3.153	-318	-1005
1700	-1311	3.083	-309	-1002

Смещение потенциала электрода в область менее отрицательных значений вызовет замедление электроосаждения металлического хрома. В пределе значение $\Delta_{\text{пленка}}^M \varphi$ может стать таким, что электроосаждение хрома прекратится совсем. Следует отметить, что процесс «перевосстановления» приэлектродного слоя от Cr(III) до Cr(II) занимает приблизительно ~5 минут. В течение этого времени будет происходить уменьшение скорости электроосаждения хрома. При этом проведенные оценочные расчеты материального баланса приэлектродной области показали, что на восстановление Cr(III) до Cr(II) в ней требуется на 2 порядка большее время, чем на достижение рН гидроксидообразования Cr(III).

Отметим, что на вредную роль накопления соединений Cr(II) в катодите указывалось еще в работе [183]. Авторы цитируемой работы предложили несколько достаточно трудоемких способов окисления Cr(II) для обеспечения устойчивого электроосаждения хрома.

Очевидно, что для того, чтобы обеспечить стабильную скорость электрокристаллизации хрома, необходимо обеспечить постоянство величины $\Delta_{\text{пленка}}^M \varphi$, т.е. электродного потенциала.

Однако просто применение потенциостатического режима электролиза, как это рекомендовано в статье [183], не решает проблемы. 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 $E_{\text{изм}} = E_{\text{эл-да}} + IR$ (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 $E_{\text{эл-да}} = E_{\text{изм}} - IR$. Корректировку

потенциала электрода проводили 1 раз в 30 секунд. В этих условиях процесс электрокристаллизации хрома действительно стабилен во времени, хотя величина R прикатодного слоя и изменяется.

В условиях реальной технологии нанесения металлопокрытий можно выработать подходящую программу изменения тока во времени, которая будет поддерживать постоянство $E_{\text{эл-да}}$ с учетом обсуждаемых эффектов. Такой подход, на наш взгляд, позволит стабилизировать процесс электроосаждения хрома из водно-диметилформамидных растворов.

Закономерности, обнаруженные в растворах для электроосаждения хрома, справедливы и для электроосаждения сплава хром-вольфрам. Следовательно, разработанные подходы справедливы и для осаждения этого сплава. Возможно, что включение соединений вольфрама в состав катодного осадка происходит в результате их адсорбции на гидроксосоединениях хрома и/или поверхности электрода. Сильно отрицательный потенциал электрода вызывает их восстановление до нулевой степени окисления. В таком случае, для обеспечения требуемой глубины восстановления соединений $W(VI)$ также необходимо постоянство электродного потенциала (скачка потенциала на границе электрод–«пленка»).

Из литературных данных известно [37, 195, 198], что электровосстановление комплексов $Cr(III)$ протекает через координационные соединения $Cr(II)$ с большей скоростью по сравнению со скоростью восстановления $Cr(II)$ до металла (v_2). Это приводит к тому, что в приэлектродной области фактически, в основном, присутствуют соединения двухвалентного хрома. В этих условиях именно закономерности электровосстановления $Cr(II)$ влияют на процесс электровыделения металлического хрома. В связи с этим чрезвычайно важно изучить электровосстановление соединений двухвалентного хрома. В литературе этому посвящено очень небольшое количество работ [97, 156, 199, 200], что связано с неустойчивостью растворов $Cr(II)$ и, соответственно, с экспериментальными

трудностями. Тем не менее, получение такой информации необходимо для понимания процессов, происходящих при электролизе растворов «трехвалентного» хрома.

3.1.4. Электролиз растворов, содержащих соединения двухвалентного хрома

На рис. 3.4 представлены суммарная катодная поляризационная кривая и парциальная поляризационная кривая осаждения хрома, полученные в потенциостатическом режиме в растворе, аналогичном по составу электролиту «трехвалентного» хромирования, описанному в методической части статьи, в котором хлорид хрома(III) был заменен на хлорид хрома (II). Концентрация CrCl_2 составила 1.0 моль/л. Приготовление электролита проводилось в инертной атмосфере (в боксе) из хлорида хрома (II), предварительно запаянного в ампулу. Все растворы были тщательно деаэрированы пропусканием аргона (ос.ч.).

Из полученных результатов видно, что осаждение хрома начинается лишь при достаточно отрицательных потенциалах катода $E < -0.91$ В, что близко к стандартному электродному потенциалу редокс-пары Cr^{2+}/Cr , равному -0.91 В [18]. В области потенциалов $-0.91 \dots -1.0$ В парциальная плотность тока электроосаждения хрома в сильной степени зависит от потенциала электрода.

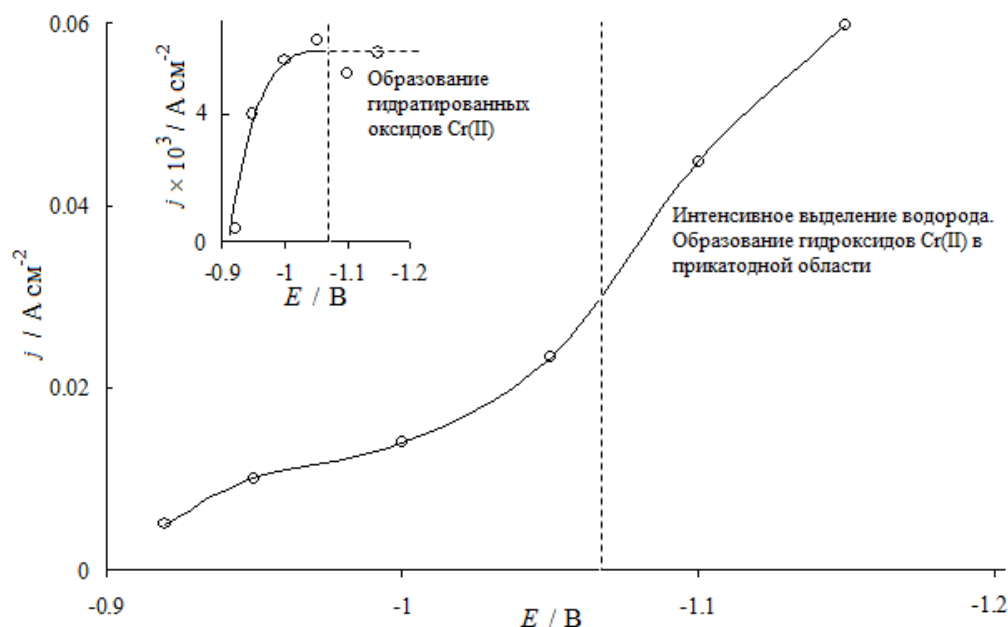


Рис. 3.4. Общая катодная поляризационная кривая в растворе, содержащем Cr(II) соединения. На вставке частная поляризационная кривая осаждения хрома, полученного в этом растворе.

В таком случае смещение потенциала на межфазной границе электрод—«пленка», т.е. там, где происходит электровосстановление хрома до металлического состояния, в сторону менее отрицательных потенциалов, будет вызывать снижение скорости электрокристаллизации хрома. Если значение E_2 станет менее отрицательным, чем -0.91 В, то электроосаждение хрома прекратится совсем, и весь ток будет расходоваться на процессы выделения водорода и восстановления Cr(III) до Cr(II).

При смещении потенциала катода в область потенциалов отрицательнее -1.0 В скорость электроосаждения хрома достигает постоянного значения и в дальнейшем не увеличивается. В этих условиях на катоде формируется черный осадок, который, согласно данным РФЭС (рис. 3.5), содержит значительное количество оксида хрома (II). Можно предположить, что вследствие интенсивного выделения водорода в прикатодном слое реализуются такие условия, что буферирующее действие раствора электролита становится недостаточным, и оксидно-гидроксидные соединения хрома включаются в осадок.

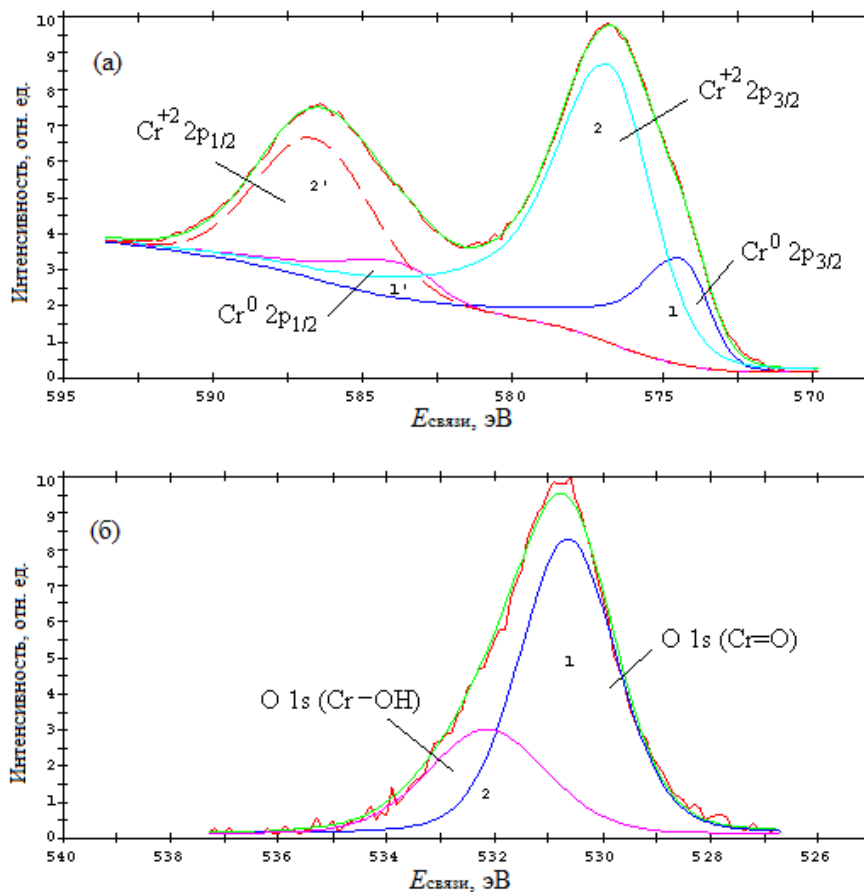


Рис. 3.5. Спектры РФЭС высокого разрешения Cr 2p (а) и O 1s (б) хромового покрытия полученного из электролита на основе соединений Cr(II) при катодном потенциале -1.2 В.

Следует отметить, что аналогичный по составу катодный осадок образуется и из растворов, содержащих Cr(III), в условиях, когда через раствор пропущено количество электричества, превышающее его электрохимическую стабильность (после долгого использования электролита).

В области потенциалов $-0.92 \dots -1.00$ В процесс электрокристаллизации хрома стабилен во времени, выход по току достаточно большой (40 – 50%) и практически не изменяется (рис. 3.2, кр. 3). На катоде образуются металлические крупнокристаллические осадки, что характерно для «простых» электролитов, не содержащих сильных лигандов. В отличие от растворов на основе Cr(III), не было зафиксировано уменьшения величины $\frac{\Delta R}{R_0}$ в процессе электролиза (рис. 3.1, кр. 3). Сопротивление прикатодной области (между

плоскостями x_1 и x_2) практически не изменяется. Действительно, маловероятно, что в прикатодном слое создадутся столь высокие значения pH, которые необходимы для выпадения гидроксосоединений Cr(II). Такое происходит лишь при $E < -1.0$ В, когда визуально заметно резкое ухудшение качества катодного осадка.

Таким образом, можно сделать вывод, что в случае водно-органического электролита хромирования в рабочем интервале потенциалов ($-0.92 \dots -1.00$ В) скорость восстановления Cr(II) до металла очень сильно зависит от потенциала. Для стабильно «работающего» электролита «трехвалентного» хромирования необходимо, чтобы потенциал E_2 находился в интервале $-0.95 \dots -1.0$ В и не изменялся при электролизе. Его смещение в сторону менее отрицательных значений приводит к тому, что электрокристаллизация хрома замедляется, а то и прекращается совсем. С другой стороны, при $E < -1.0$ В катодный осадок загрязнен большим количеством оксидных и гидроксидных соединений. Необходимость поддержания потенциала на границе электрод – «пленка» в узком интервале объясняет сложность процесса хромирования из электролитов на основе Cr(III). Поддерживать процесс в стабильном режиме можно либо путем задания оптимальной программы изменения тока во времени, либо создавая такие растворы, в которых состав приэлектродной области был бы стабильным.

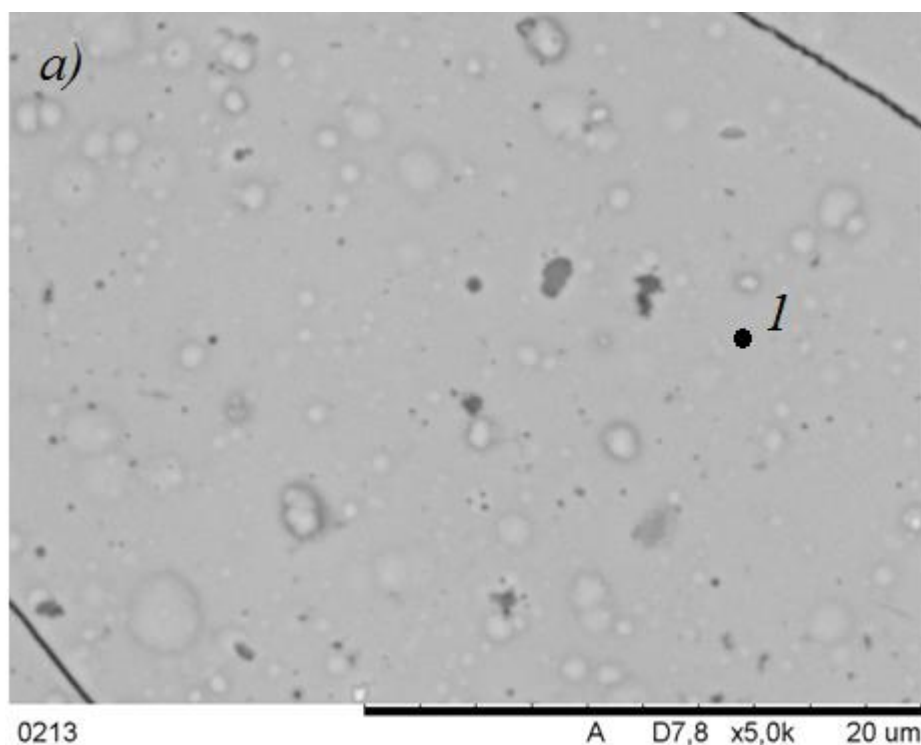
3.2. Электроосаждение сплава Cr–C–W

В ходе предварительных исследований было выяснено, что для получения осадков, содержащих более 0.2 ат.% вольфрама, необходимо использовать водно-органические растворы, содержащие диметилформамид. Такие системы были предложены ранее для электроосаждения хрома [201] и

сплава хром-никель, хром-железо. [202]. В цитируемых работах сообщается, что из предложенных авторами составов возможно получение осадков хрома существенной толщины (более 20 мкм).

3.2.1. Морфология и химический состав катодных осадков

При катодной поляризации ($i = 0.125 - 0.15 \text{ A/cm}^2$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и $0.250 - 0.30 \text{ A/cm}^2$ при $45 \text{ }^\circ\text{C}$) 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. 3.6 б), а также значительное количество неметаллических элементов: углерода и кислорода. Количество вольфрама составило $\sim 0.3 - 0.5$ ат.% при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и $0.5 - 0.6$ ат.% при температуре $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Распределение элементов по поверхности образца было равномерным. Выход по току сплава хром-вольфрам составлял $20 - 25 \%$.



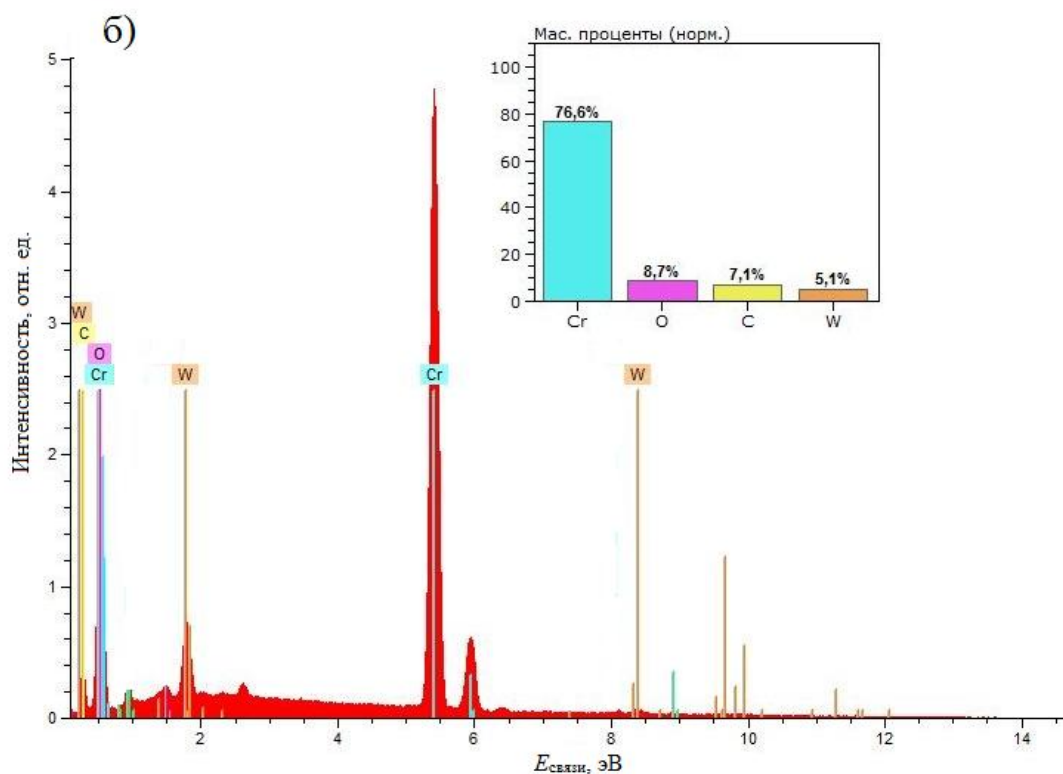


Рис. 3.6. Изображение поверхности осадка Cr–C–W, полученного электролизом (45°C , $i = 0.25 \text{ A/cm}^2$) (а), и данные локального микрорентгеноспектрального анализа в точке 1 (б).

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на поверхности (0 – 1 нм) полученного осадка зафиксированы хром, вольфрам, углерод и кислород. При проведении ионного травления количества углерода и кислорода снижаются, оставаясь, однако, достаточно большими (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Элементный состав катодного осадка Cr–C–W, ат. %, осадок получен в гальваностатическом режиме, $i 0.25 \text{ A/cm}^2$, 45°C .

Аналитическая глубина, нм	C	O	Cr	W	N	Cl	W/Cr
~ 20	34.0	8.5	55.5	0.5	<0.1	<0.1	0.010

3.2.2. Валентное состояние элементов в полученных катодных осадках

Типичный обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр полученного материала (глубина ~ 20 нм) представлен на рис. 3.7.

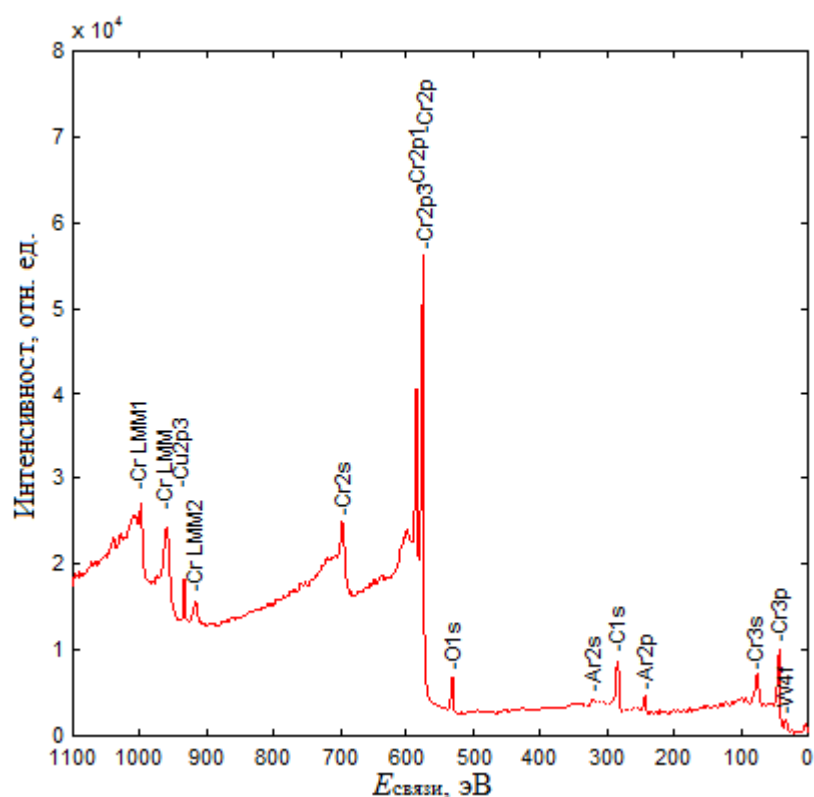


Рис. 3.7. Обзорный спектр РФЭС катодного осадка Cr-C-W. Аналитическая глубина ~ 20 нм.

Спектры высокого разрешения свидетельствуют о том, что хром включается в состав катодного осадка в металлическом состоянии (рис. 3.8 а): на глубине ~ 20 нм положение дублета $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ соответствует Cr^0 .

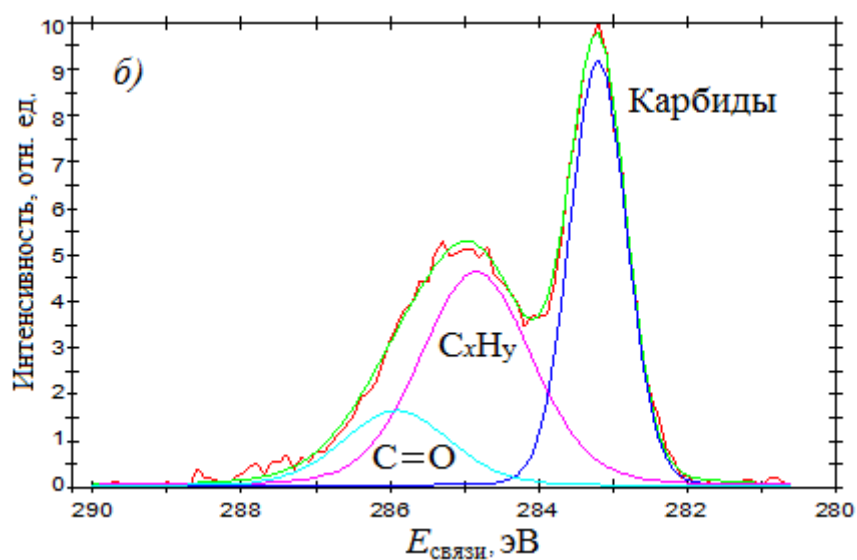
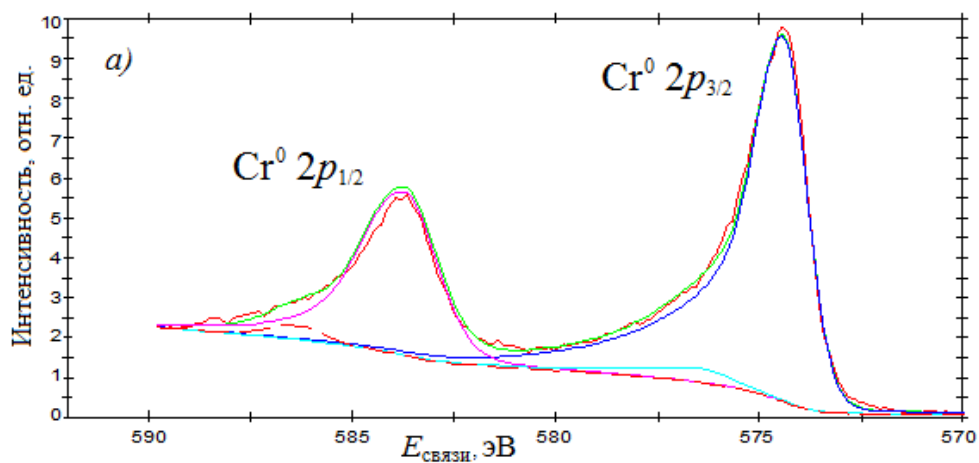
Большое количество углерода в катодных осадках может быть вызвано тем, что при электроосаждении происходит образование карбидов хрома, что согласуется с результатами работ [17, 18, 19, 203, 204]. Образование карбидов подтверждается спектрами высокого разрешения углерода C 1s (рис. 3.8 б). Пик при $E_{\text{св}} 283.2$ эВ отвечает образованию карбидов [205], его доля от общего количества углерода в катодном осадке велика и достигает 40 – 50 % (на

глубине 20 нм), что следует из соотношения площадей пиков (аппроксимацию спектров высокого разрешения РФЭС выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса-Лоренца с добавлением асимметрии). Появление пика при $E_{\text{св}}$ 286 эВ вызвано углеродом, химически связанным с кислородом и соответствующим фрагменту C=O карбонильной группы ДМФА. Остальной углерод ($E_{\text{св}}$ ~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.

Значительное количество углерода в катодных осадках Cr–C–W, по-видимому, связано с особенностями электровосстановления соединений Cr(III) и может быть объяснено следующим образом. В присутствии ряда лигандов (формиат-, оксалат-ионов, молекул ДМФА) электровосстановление комплексов хрома протекает по внутрисферному (мостиковому) механизму [65, 206]. Продукты деструкции органического «мостика» включаются в состав катодного осадка, приводя к существенному количеству углерода в его составе. В литературе также предложен механизм, включающий взаимодействие адатомов хрома, образующихся в результате разряда соединений Cr(II), с органическими соединениями, адсорбированными на поверхности электрода [198].

На глубине ~20 нм отношение атомных долей вольфрама и хрома составляет 0.01. 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. 3.8 в). Это может соответствовать как металлическому вольфраму, так и его карбидам [205]. В настоящий момент времени не представляется возможным ответить на вопрос, чему именно – вольфраму или его карбидам – соответствуют пики на спектрах РФЭС высокого разрешения.

Для этого необходимо проведение дополнительных исследований, например, определение фазового состава полученных осадков. 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.



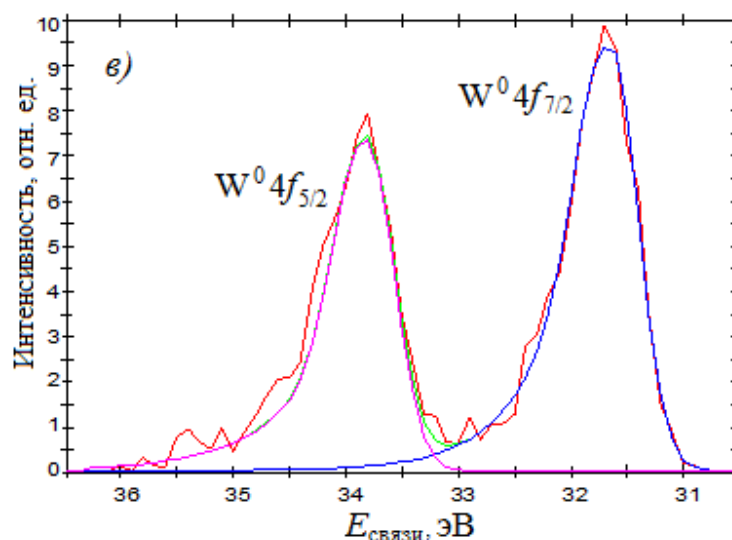


Рис. 3.8. Спектры РФЭС высокого разрешения: *a* – Cr 2*p*, *б* – C 1*s*, *в* – W 4*f*. Аналитическая глубина ~20 нм.

3.2.3. Некоторые закономерности электроосаждения сплава Cr–C–W

Известно [207], что из водных и водно-органических растворов, содержащих соединения W(VI) или Mo(VI), невозможно электроосаждение чистых металлов: при катодной поляризации на электроде наблюдается лишь формирование слоя оксидов, содержащих эти элементы в промежуточных степенях окисления. Однако в присутствии металлов группы железа (Fe, Co, Ni), становится возможным электроосаждение сплавов вольфрама (молибдена), содержащих металл в нулевой степени окисления [207, 208, 209]. Возможность восстановления соединений W и Mo до металла обычно объясняют каталитическим воздействием металла группы железа: в процессе его ступенчатого восстановления на поверхности катода формируется реакционноспособный интермедиат, включающий атомы молибдена или вольфрама, дальнейшее восстановление которого и приводит к образованию атомов тугоплавкого металла [209]. В случае электроосаждения сплава Cr–C–W раствор не содержит соединений Fe, Co или Ni, однако 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 с нанесенным покрытием и атмосферного воздуха уже после электролиза. Глубина восстановления соединений вольфрама, прежде всего, определяется значением электродного потенциала, устанавливающегося в процессе электролиза.

В литературе высказано предположение [185, 188, 210], что при нанесении хромовых покрытий из растворов, содержащих соединения Cr(III), в прикатодном слое образуется некоторая реакционная область («пленка»), состоящая из гидроксосоединений хрома. При электроосаждении сплава Cr–C–W соединения вольфрама включаются в состав такой «пленки». Очевидно, что перенос электрона, приводящий к образованию атомов металлов, происходит на границе раздела металл – «пленка». Поляризационные измерения, выполненные с компенсацией омической составляющей падения потенциала (образующаяся пленка обладает значительным омическим сопротивлением), показали, что в процессе электроосаждения покрытия сплава реализуются сильно отрицательные значения потенциала катода ($E < -0.92$ В), что и вызывает восстановление W до нулевой степени окисления (в форме металла и (или) карбида WC). Природа металла-соосадителя, по-видимому, в основном влияет на содержание тугоплавкого металла в образующемся на катоде осадке: в случае соосаждения с хромом и молибденом [14] получающиеся покрытия содержат значительно меньшее количество вольфрама по сравнению с электролитическими осадками Fe(Co, Ni)–W.

Измерения, проведенные в потенциостатических условиях, показали, что при увеличении отрицательного значения потенциала электрода содержание вольфрама в них несколько уменьшается (рис. 3.9, кр. 1).

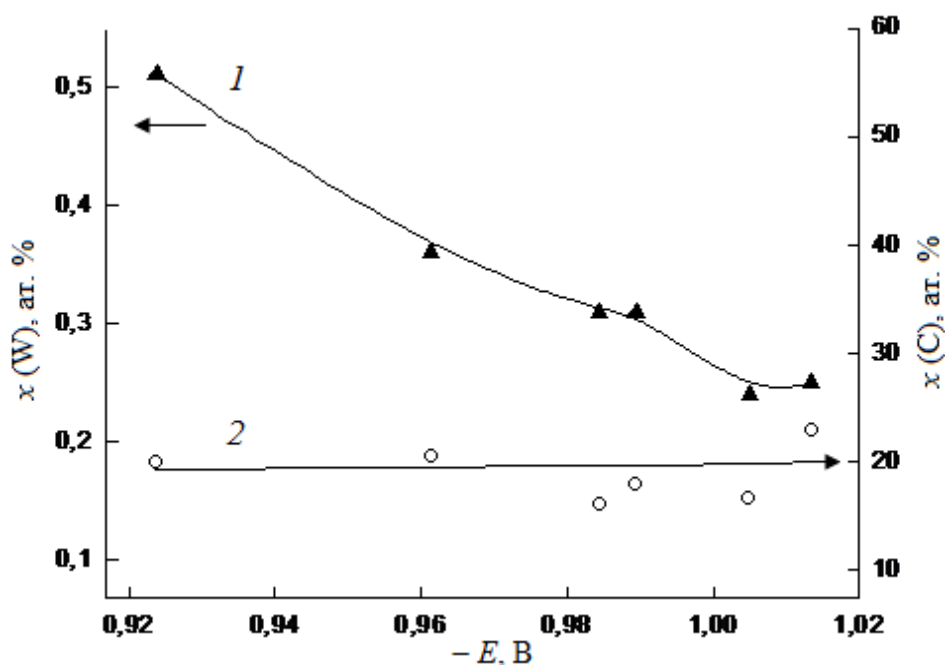


Рис. 3.9. Зависимости содержания вольфрама (1) и углерода (2) в катодном осадке от потенциала осаждения (по данным микрорентгеноспектрального анализа).

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. 3.9, кр. 2).

3.3. Коррозионно-электрохимические свойства покрытий Cr-C-W

Высокая коррозионная стойкость хромовых покрытий обусловлена их пассивацией в ряде коррозионных сред [211, 212, 213], таких как серная и азотная кислоты, растворы щелочей и др. [211]. На поверхности хрома образуется тонкая прозрачная оксидная пленка, препятствующая растворению металла. Однако существенным недостатком хромовых покрытий является их нестойкость в присутствии хлорид-ионов. Преодолеть его можно

легированием хрома небольшими количествами фосфора [8, 9, 214], молибдена, вольфрама, ниобия [12, 13, 14]. Было отмечено, что образование тонкого поверхностного слоя, обогащенного соединениями Mo, W или другими легирующими элементами, препятствует разрушению металла. Эта тонкая поверхностная пленка образуется при протекании коррозионных процессов [27]. При исследовании коррозионно-электрохимического поведения Cr–Ni–Mo-сплавов было найдено, что для снижения скорости их растворения в ~10 раз достаточно формирования на поверхности всего лишь монослоя атомов молибдена [27].

Нанесение защитных покрытий Cr–W и Cr–Mo неэлектрохимическими методами затруднено, что, в первую очередь, связано с высокими температурами плавления этих металлов. При использовании для электроосаждения растворов, содержащих Cr(VI), не удается получить покрытия, содержащие значительное количество вольфрама или молибдена [34]. Для получения сплавов хрома с этими металлами можно использовать растворы на основе соединений Cr(III) [35, 101]. Тем не менее, осаждение хромовых покрытий из электролитов на основе соединений Cr(III) обладает рядом специфических особенностей. Также известно, что покрытия, осажденные из электролитов на основе Cr(III), содержат значительное количество карбидов хрома [17, 18, 19, 193]. Экспериментальные данные, приведенные в работах [17, 18, 19, 193], были получены для покрытий, осажденных из водных растворов (2 мас.% углерода в статье [193], что эквивалентно 8.1 ат.%). Было предположено [37, 97], что причиной включения углерода в состав покрытия является образование комплексных ионов Cr(III) с анионами органических кислот (муравьиной, щавелевой и др.) в растворах, применяемых для электроосаждения [37, 97].

Можно предположить, что количество углерода в составе с покрытием, полученных из водно-органических растворов, содержащих диметилформамид (ДМФА), будет значительным, так как ДМФА и продукты его гидролиза могут

образовывать координационные соединения с Cr(III). Углерод, входящий в состав карбидов, был обнаружен нами и в сплавах Cr–C–W, полученных из хлоридных растворов Cr(III) [101]. Коррозионно-электрохимическое поведение таких систем может существенно отличаться от металлургических сплавов хрома и в настоящее время систематически не исследовано.

Для нанесения защитных покрытий был выбран раствор, содержащий хлорид хрома(III), вольфрамат натрия, воду и диметилформамид, разработанный авторами ранее [101]. Из этого раствора возможно получение сплава Cr–C–W, содержащего ~0.6 ат.% вольфрама.

Выход по току осажденного сплава составлял 25% ($i = 0.25 \text{ A/cm}^2$, 10 минут) по сравнению с ~30% для Cr–C покрытий, полученных при одинаковых условиях. Таким образом, введение вольфрама оказывает небольшой эффект на осаждение хрома. Скорости осаждения были ~0.94 мкм/мин для Cr–C–W и ~1.12 мкм/мин для Cr–C.

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. Он достаточно широко описан в литературе [17, 18, 19, 37, 38, 97, 193, 198, 204]. Механизм включения углерода до сих пор полностью не изучен. Некоторые авторы считают, что это вызвано образованием комплексов Cr(III) с органическими лигандами [37, 97]. В работе [198] было сделано предположение о том, что включение углерода в осадок связано с химическими реакциями между соединениями Cr(II) и адсорбированными на электроде органическими соединениями. Коррозионные свойства Cr–C покрытий отличаются от металлического, полученного из электролитов, содержащих Cr(VI) [38, 198]. 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 $2\theta = 42.5^\circ$ (рис. 3.10). 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 [25].

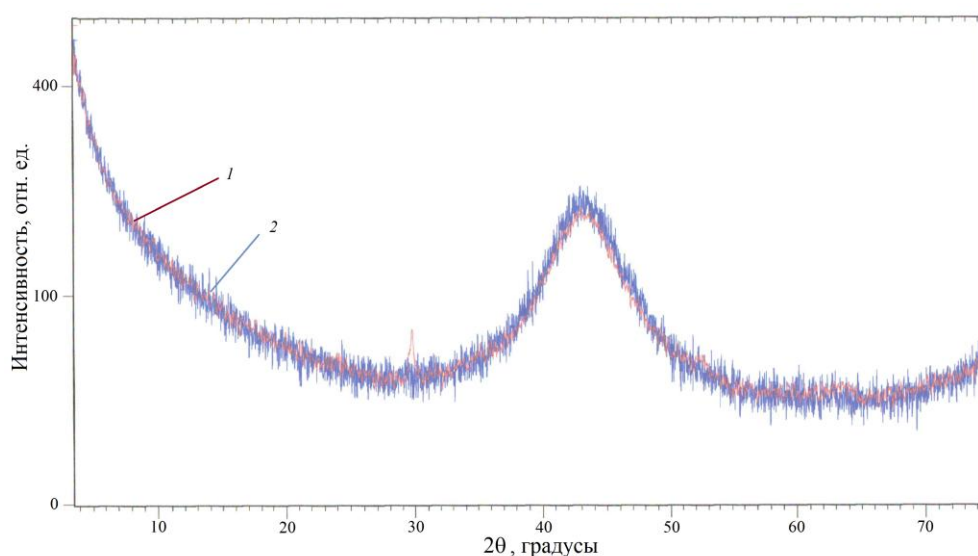


Рис. 3.10. Рентгеновская дифрактограмма покрытий (1) - Cr-C и (2) - Cr-C-W, полученных электролизом.

3.3.1. Анодные поляризационные кривые

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. В области потенциалов 0.1 – 1.0 В для осадков Cr-C-W на поляризационных кривых наблюдаются анодные токи (рис. 3.11, кр. 3, 4, 5). В потенциостатических условиях эти анодные токи быстро снижаются до практически нулевых значений (рис. 3.11, врезка). При этом не наблюдается разрушения материала покрытия, а в составе коррозионной среды после анодной поляризации образцов практически не

содержатся соединения хрома и вольфрама. Таким образом, их появление на зависимостях, полученных в потенциодинамических условиях, не связано с растворением металлов, входящих в состав сплава. По-видимому, наблюдающиеся на анодных поляризационных кривых токи связаны с перезарядкой кислородсодержащих поверхностных соединений или репассивацией покрытий.

Введение небольшого количества хлорид-ионов (0.01 моль/л) в состав коррозионной среды вызывало активное растворение хрома при $E > 0.15$ В (рис. 3.11, кр. 1 и 2). Этот процесс приводит к практически полному разрушению хромовых покрытий.

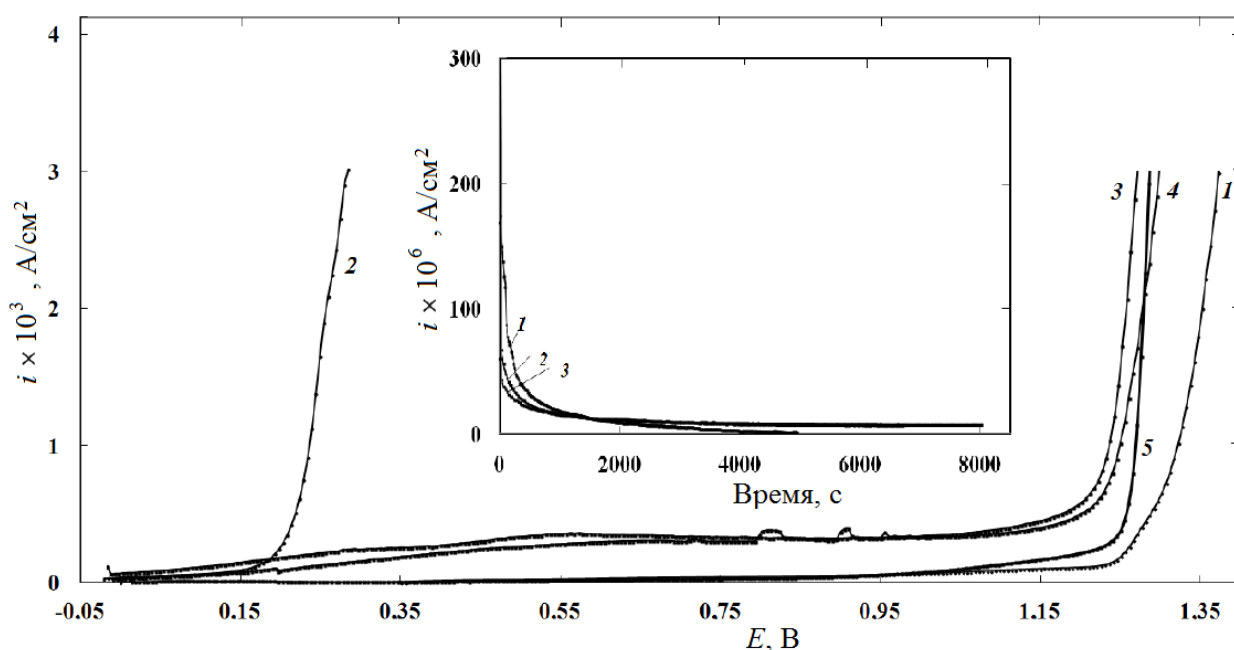


Рис. 3.11. Анодные поляризационные кривые осадков индивидуального хрома (1,2) и сплава Cr–W (3–5) в 0.5 М серной кислоте с добавкой хлорида натрия (моль/л): 1,3 – 0, 2,4 – 0.01, 5 – 0.5. На врезке – потенциостатические транзиенты тока (I – t -зависимости) для осадков Cr–W при потенциалах В: 1- 0.32В; 2- 0.62В; 3- 0.90. Раствор содержал 0.5 моль/л серной кислоты.

Покрyтия 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 (рис. 3.11, кр. 3, 4, 5).

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.

3.3.2. Токи коррозии электролитических осадков Cr–C–W

Высокая коррозионная стойкость исследуемых катодных осадков Cr–C–W также наблюдается и при стационарных (бестоковых) потенциалах во всех исследуемых растворах (табл. 3.3). 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.

Таблица 3.3
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 ₂ SO ₄	–0.19 0.08	–0.17 0.20
0.5 М H ₂ SO 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

В некоторых случаях тафелевские области на поляризационных кривых не были четко определены. Что является типичной ситуацией для Cr–C и Cr–C–W покрытий [46, 47]. 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. 3.12 *а*) сопоставимы с данными, приведенными в работе [46] для Cr–W–С. Исследованные в настоящей работе покрытия содержали ~0.6 ат.% W, что значительно меньше, чем в работах [46, 47]. 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, применявшейся в работах [46, 47].

Токи коррозии Cr–С–W покрытий в кислых средах (H_2SO_4 , $\text{pH} \approx 0$) также невелики (рис. 3.12 *б*, 3.12 *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/см² (рис. 3.12 *з*). Обращает на себя внимание тот факт, что анодные поляризационные кривые, построенные в полулогарифмических координатах, напоминают анодные поляризационные кривые чистого вольфрама в этих коррозионных средах [215, 216, 217]. 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–С–W покрытий ниже, чем для Cr–С осадков во всех агрессивных растворах.

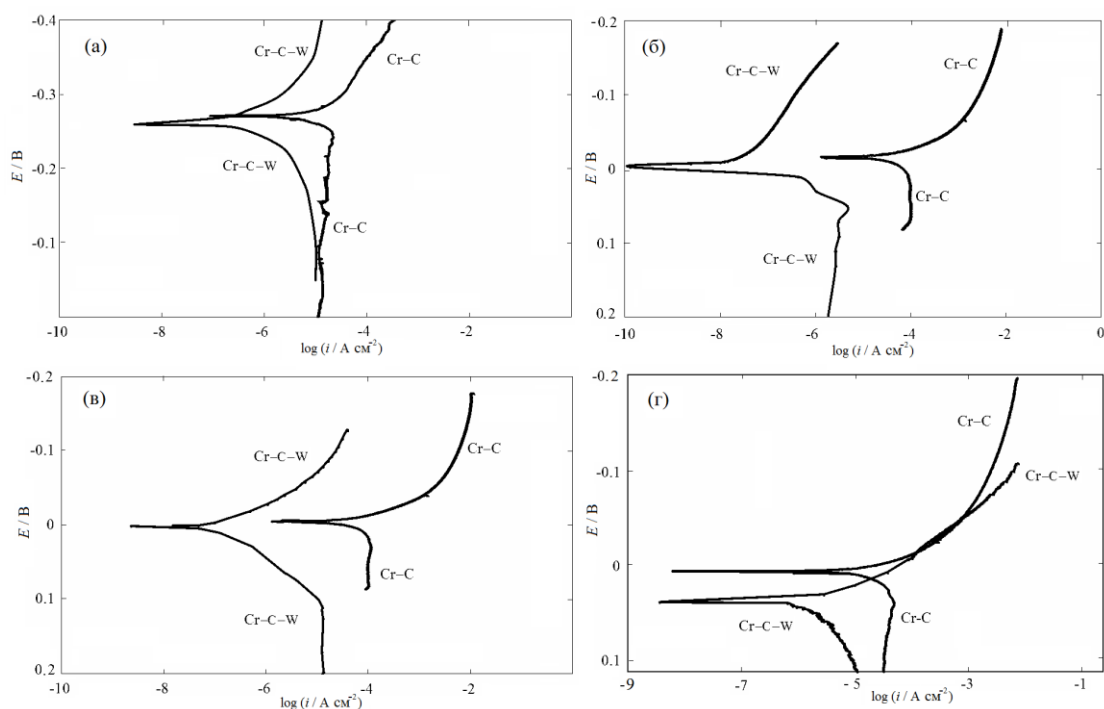


Рис. 3.12. Поляризационные диаграммы Cr–C–W -покрытий в различных коррозионных средах: *a* – 0.5 М NaCl, *б* – 0.5 М H₂SO₄, *в* – 0.5 М H₂SO₄ + 0.5 М NaCl, *г* – 1.0 М HCl.

Для более детального изучения коррозионной стойкости сплавов хром-вольфрам, полученных электролизом, были проведены длительные эксперименты в исследуемых коррозионных средах. Покрытие Cr–C–W (толщина ~10 мкм) наносилось на образцы из стеклоуглерода, выбранного в качестве инертной подложки. После этого полученные образцы выдерживали в коррозионной среде в течение 60 дней. Результаты гравиметрических измерений не позволили рассчитать $i_{\text{корр}}$, поскольку изменение массы образцов не превышало 0.0001 г. Достоверные результаты были получены по результатам анализа коррозионной среды (табл. 3.4). Количество продуктов коррозии было низким, что указывает на высокую коррозионную стойкость Cr–C–W покрытий.

После длительной экспозиции образцов с нанесенным покрытием во всех коррозионных средах, кроме HCl, практически не обнаруживается вольфрам. Отсутствие точных количественных данных о концентрации соединений вольфрама в растворе не позволяет надежно рассчитать

коэффициент селективности растворения сплава. Тем не менее, можно утверждать, что общая скорость коррозии покрытий достаточно низкая, причем она существенно меньше по сравнению с величинами, рассчитанными из поляризационных диаграмм. По всей видимости, это связано с тем, что при длительной выдержке исследуемых образцов в коррозионной среде происходит снижение скорости коррозии во времени.

Таблица 3.4

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 ₂ SO ₄	6.0	<0.2	3.0
0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.5 M NaCl	3.0	<0.2	5.0
1.0 M HCl	8.0	~0.5	5.0

3.3.3. Состав поверхностных слоев после коррозионных испытаний

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. Это стандартный метод, который позволяет оценить не только стойкость к коррозии, но и защитную способность покрытий. 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 (рис. 3.13, табл. 8) 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.%). При анализе полученных количественных данных необходимо отметить, что точное определение атомных долей хрома и вольфрама на поверхности образца затруднено из-за ее сильного загрязнения неметаллическими включениями: углеродом и кислородом. По этой же причине пики вольфрама на энергетическом спектре, соответствующем времени травления 0 мин, выражены нечетко: их интенсивность относительно мала на фоне больших пиков, соответствующих углероду и кислороду. Более четкую информацию можно получить из соотношений атомных долей вольфрама и хрома, измеренных на различных глубинах покрытия, подвергшегося воздействию коррозионной среды. Из данных таблицы 8 следует, что количество вольфрама снижается при увеличении времени травления образца ионами Ar^+ . Следовательно, предположение о том, что в процессе коррозии происходит концентрирование соединений вольфрама на поверхности сплавов хром-вольфрам, в целом, подтверждается.

Защитная способность покрытий была достаточно высокой: соединения меди от подложки не были определены в поверхностных слоях осадков после коррозионных испытаний.

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.

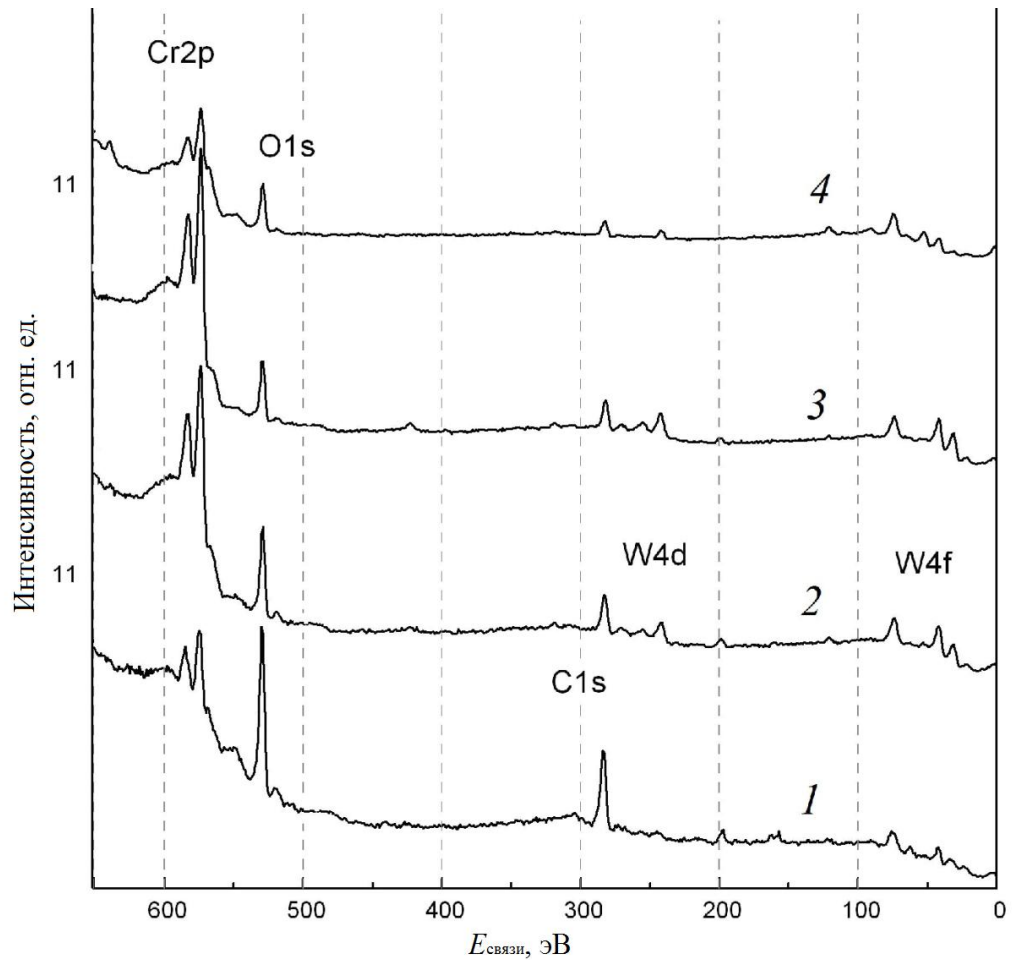


Рис. 3.13. Обзорные спектры РФЭС медного образца с нанесенным покрытием Cr–W после выдержки в камере солевого тумана в течение 30 дней. Время ионного травления поверхности, с: 1 – 0, 2 – 30, 3 – 90, 4 – 690.

Согласно спектрам РФЭС высокого разрешения и хром, и вольфрам на поверхности металла, подвергавшегося воздействию коррозионной среды, находятся как в металлическом состоянии, так и в виде оксидов (рис. 3.14).

Таблица 8

Отношение атомных долей элементов ($\frac{x(W)}{x(Cr)}$ и $\frac{x(W)}{x(C)}$) и атомная доля углерода для различных анализируемых глубинах для сплава Cr–C–W после коррозионных испытаний. Результаты получены методом РФЭС

Время травления, с	$x(W)/x(Cr)$	$x(W)/x(C)$	$x(C)$
0	0.086	0.018*	51.0*
30	0.063	0.053	37.7
90	0.067	0.078	33.9
690	0.034	0.021	38.3

* Большое количество углерода на поверхности образца вследствие загрязнения парами масла из диффузионного насоса. Таким образом, отношение $x(W)/x(C)$ и значение $x(C)$ для времени травления 0 с оценены очень грубо

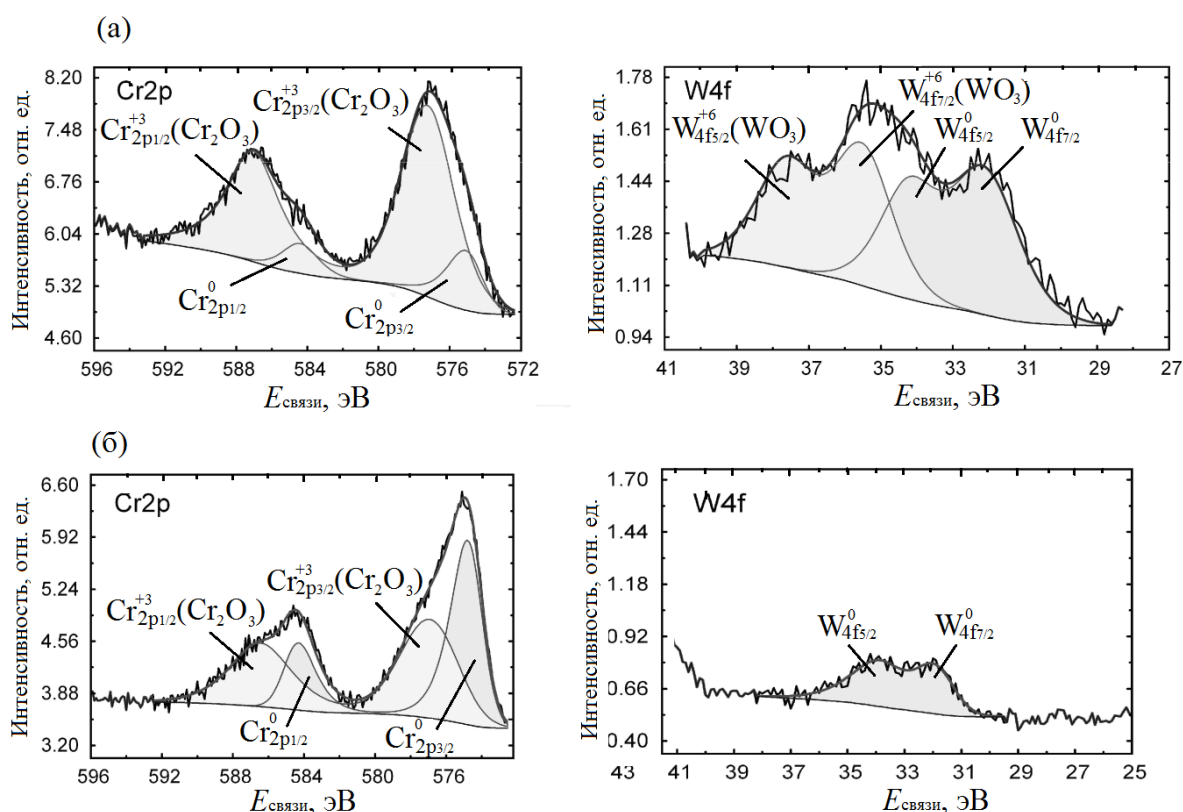


Рис. 3.14. Спектры РФЭС высокого разрешения Cr 2p и W 4f поверхности образца (а) и (б) после ионного травления (690 с). Медный образец с нанесенным покрытием Cr–C–W выдерживали в камере солевого тумана в течение 30 дней.

В глубине осадка (время травления 690 с) весь вольфрам и большая часть хрома находятся в металлическом состоянии. Углерод присутствует в различных состояниях (рис. 3.15). Также были обнаружены и карбиды.

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 (рис. 3.16).

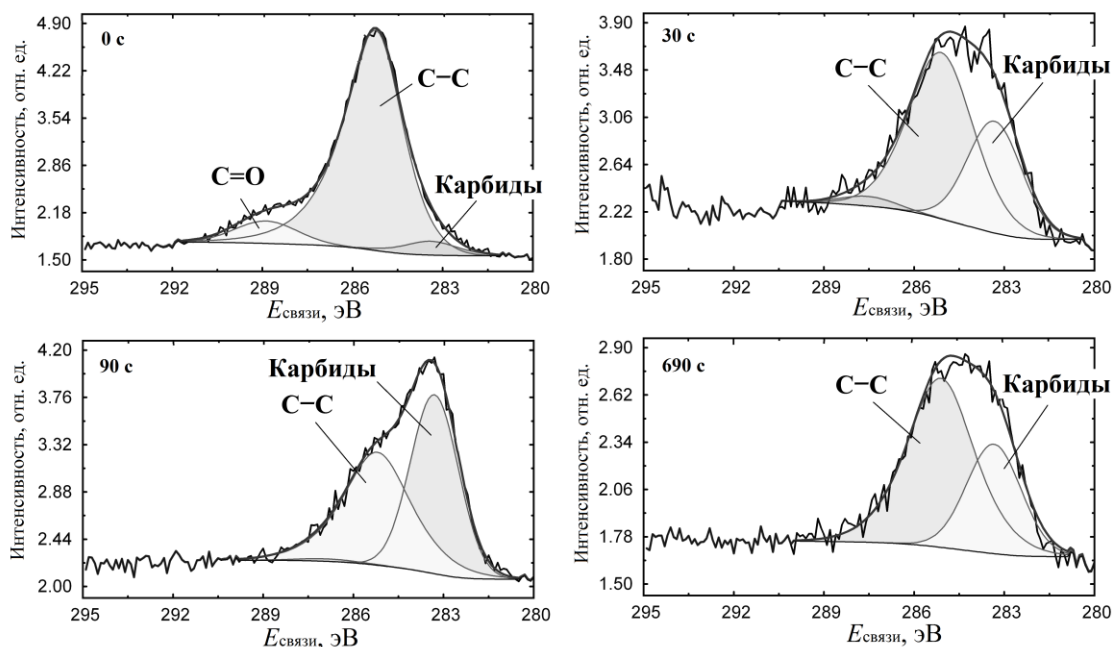


Рис. 3.15. Спектры РФЭС высокого разрешения C 1s поверхности образца после ионного травления (30, 90, 690 с). Медный образец с нанесенным покрытием Cr–C–W выдерживали в камере солевого тумана в течение 30 дней.

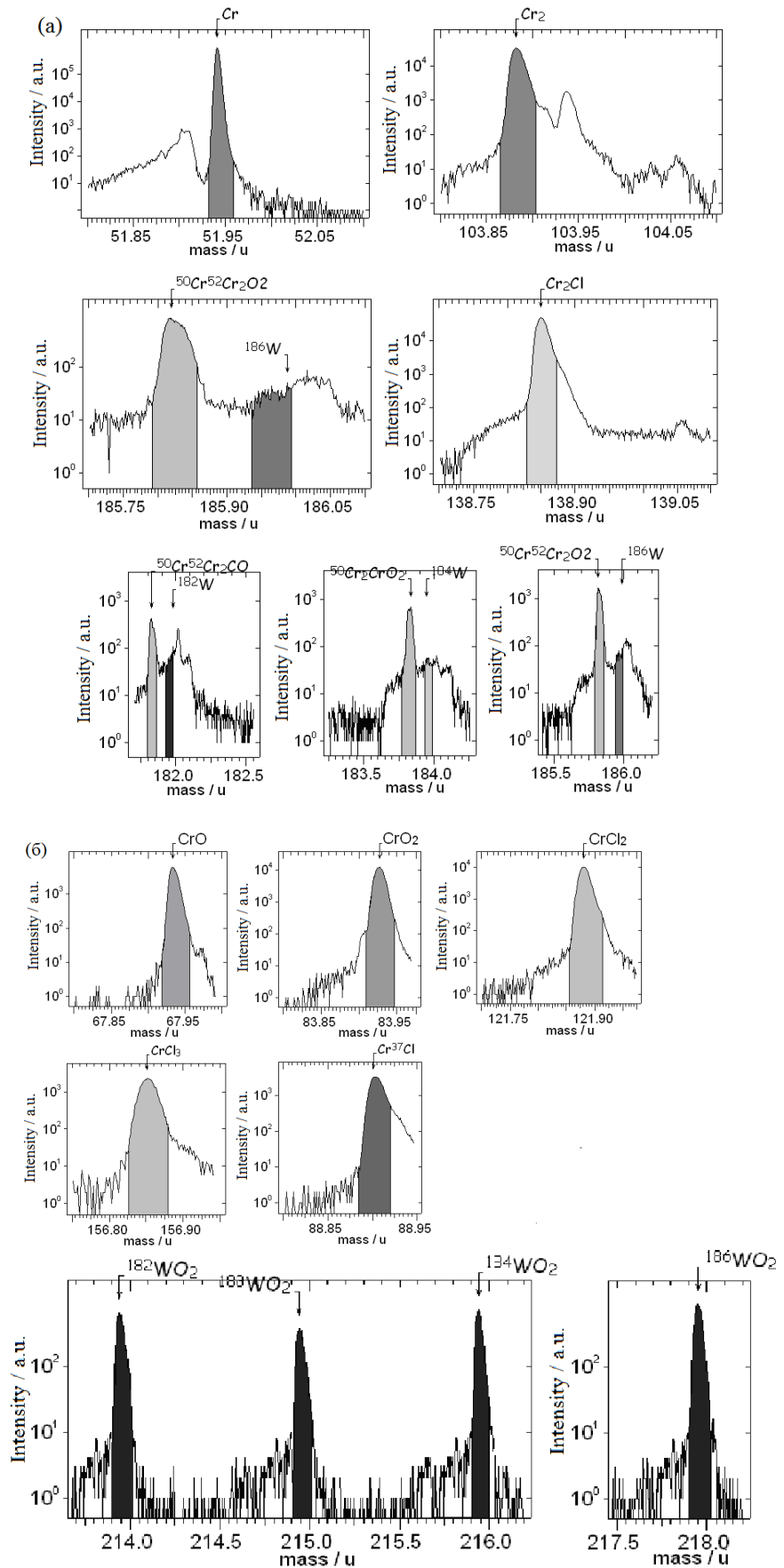


Рис. 3.16. Спектры ВИМС поверхности Cr-C-W/C-образца после его выдержки в камере солевого тумана в течение 30 дней (а) для положительных ионов; (б) для отрицательных ионов

Анализ положительных ионов позволил идентифицировать ионы частицы Cr^+ , Cr_2^+ , Cr_2Cl^+ , W^+ , Cr_3O_2^+ (рис. 3.16 *а*), анализ в отрицательных ионах – частицы CrO_2^- , WO_2^- , W^- (рис. 3.16 *б*). 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 совпадает с данными РФЭС и свидетельствует о формировании на поверхности сплава защитного слоя, обогащенного вольфрамом и его оксидными соединениями.

ВЫВОДЫ

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

2. 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 накапливаются соединения Cr(II), характеризующиеся более высоким рН гидроксидообразования. Это приводит к частичному растворению «пленки» и снижению скорости электроосаждения металла во времени.

3. 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.

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

5. Из водно-органического раствора, содержащего диметилформамид и хлорид хрома (III), осаждаются покрытия хром-вольфрам, содержащие до 2.0 мас.% 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.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Составы некоторых электролитов и условия электроосаждения,
применяемых в ходе предварительных исследований

Состав электролита	Концентрация		pH	t, °C	i, A/дм ²	Внешний вид покрытия
	Моль/л	Г/л				
Глицинатные электролиты						
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Глицин	0.15 0.15 0.9	75 50 67.6	7.5–8	25	0–20	нет покрытия
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Глицин	0.15 0.15 0.9	75 50 67.6	7.5–8	50	0–20	черного цвета
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Глицин	0.15 0.15 0.9	75 50 67.6	7.5–8	65	0–20	черного цвета
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Глицин	0.2 0.15 1.2	100 50 90.3	7.5–8	65	0–10	черного цвета
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Глицин NH ₄ OH	0.2 0.15 1.2	100 50 90.3	>8	40	15	черного цвета
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Глицин NH ₄ OH (NH ₄) ₂ SO ₄	0.2 0.15 1.2	100 50 90.3	7.5–8	25	15	черного цвета
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Глицин	0.15 0.05 0.9	75 16.5 67.5	7.5–8	25	0–15	нет покрытия
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Глицин	0.15 0.05 0.9	75 16.5 67.5	7.5–8	50	0–15	радужного цвета
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Глицин	0.15 0.05 0.9	75 16.5 67.5	7.5–8	60	0–20	темного цвета
KCr(SO ₄) ₂ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Глицин	0.15 0.05 0.9	75 16.5 67.5	2–2.5	25	15–45	от темно-серого до матового с

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1.0	132				зеленым налетом
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ Глицин $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Прогресс	0.15 0.05 0.9 1.0 1 мл/л	75 16.5 67.5 132	2–3	25	10–30	от темно-серого до матового с зеленым налетом
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ Глицин $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Прогресс	0.15 0.05 0.9 1.0 1 мл/л	75 16.5 67.5 132	2–3	30	50	от темно-серого до матового с зеленым налетом
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ Глицин $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Прогресс	0.15 0.05 0.9 1.0 1 мл/л	75 16.5 67.5 132	2–3	50	10	нет покрытия
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ Глицин $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Прогресс	0.15 0.05 0.9 1.0 1 мл/л	75 16.5 67.5 132	2–3	50	30	от темно-серого до матового с зеленым налетом
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ Глицин $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ H_3BO_3	0.15 0.05 0.9 1.0 0.64	75 16.5 67.5 132 40	2–3	25	0–10	черного цвета
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ Глицин $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ H_3BO_3	0.15 0.05 0.9 1.0 0.64	75 16.5 67.5 132 40	2–3	25	30–40	светло-серое блестящее, с темными пятнами
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ Глицин $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ прогресс H_3BO_3	0.15 0.05 0.9 1.0 1 мл/л 0.5	75 16.5 67.5 132 31	2.5–3	25	10	темного цвета
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ Глицин $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ прогресс	0.15 0.05 0.9 1.0 1 мл/л	75 16.5 67.5 132	2.5–3	25	20–40	от темно-серого до матового с зеленым налетом

H_3BO_3	0.5	31				
$KCr(SO_4)_2 \times 12H_2O$	0.15	75	2.5–3	25	10	темного цвета
$Na_2WO_4 \times 2H_2O$	0.05	16.5				
Глицин	0.9	67.5				
$(NH_4)_2SO_4$	1.0	132				
прогресс	1 мл/л					
H_3BO_3	0.72	45				
$KCr(SO_4)_2 \times 12H_2O$	0.15	75	2.5–3	25	20–50	от темно-серого до матового с зеленым налетом
$Na_2WO_4 \times 2H_2O$	0.05	16.5				
Глицин	0.9	67.5				
$(NH_4)_2SO_4$	1.0	132				
прогресс	1 мл/л					
H_3BO_3	0.5	31				
$KCr(SO_4)_2 \times 12H_2O$	0.15	75	2.5–3	25	0–30	от темно-серого до матового с зеленым налетом
$Na_2WO_4 \times 2H_2O$	0.05	16.5				
Глицин	0.9	67.5				
$(NH_4)_2SO_4$	1.0	132				
прогресс	1 мл/л					
H_3BO_3	1.0	60				
$KCr(SO_4)_2 \times 12H_2O$	0.15	75	2.5–3	25	0–30	светло-серого цвета с зеленым налетом
$Na_2WO_4 \times 2H_2O$	0.05	16.5				
Глицин	0.9	67.5				
$(NH_4)_2SO_4$	1.0	132				
прогресс	1 мл/л					
H_3BO_3	1.0	60				
$Cr_2(SO_4)_3 \times 6H_2O$	0.25	125	2.5–3	25	5–35	серое, отшелушивается
$Na_2WO_4 \times 2H_2O$	0.01	3.3				
Глицин	1.5	112.5				
$Cr_2(SO_4)_3 \times 6H_2O$	0.25	125	2.5–3	50	0–5	нет покрытия
$Na_2WO_4 \times 2H_2O$	0.01	3.3				
Глицин	1.5	112.5				
$Cr_2(SO_4)_3 \times 6H_2O$	0.25	125	2.5–3	50	15–45	Плохое
$Na_2WO_4 \times 2H_2O$	0.01	3.3				
Глицин	1.5	112.5				
$Cr_2(SO_4)_3 \times 6H_2O$	0.25	125	7–7.5	25	5–25	темное, сильные краевые эффекты
$Na_2WO_4 \times 2H_2O$	0.01	3.3				
Глицин	1.5	112.5				
$Cr_2(SO_4)_3 \times 6H_2O$	0.25	125	7–7.5	50	5–35	серое с темными пятнами
$Na_2WO_4 \times 2H_2O$	0.01	3.3				
Глицин	1.5	112.5				
$Cr_2(SO_4)_3 \times 6H_2O$	0.25	125	2–2.5	25	5–45	серое матовое,

Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Глицин	0.02 1.5	6.6 112.5				отшелушивается
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Глицин	0.25 0.02 1.5	125 6.6 112.5	2–2.5	50	10–50	серое матовое, отшелушивается
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Глицин	0.25 0.02 1.5	125 6.6 112.5	7–7.5	25	5–25	серое матовое с темными пятнами
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Глицин	0.25 0.02 1.5	125 6.6 112.5	7–7.5	50	0–15	нет покрытия
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Глицин	0.25 0.02 1.5	125 6.6 112.5	7–7.5	50	20–35	темно–серое с темными пятнами
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Глицин	0.25 0.03 1.5	125 9.9 112.5	2–2.5	25	5–35	серое матовое, отшелушивается
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Глицин	0.25 0.03 1.5	125 9.9 112.5	2–2.5	50	5–35	серое матовое, отшелушивается
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Глицин	0.25 0.03 1.5	125 9.9 112.5	7–7.5	50	0–20	нет покрытия
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Глицин	0.25 0.03 1.5	125 9.9 112.5	7–7.5	50	25–30	плохое
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Глицин	0.25 0.03 1.5	125 9.9 112.5	7–7.5	25	0–25	Серое блестящее, сильно выраженные краевые эффекты
KCr(SO ₄) ₂ ×12H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Глицин	0.5 0.02 1.5	250 6.6 112.5	2.5–3	25	0–5	нет покрытия
KCr(SO ₄) ₂ ×12H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Глицин	0.5 0.02 1.5	250 6.6 112.5	2.5–3	25	10–20	темно-серое
Формиатные электролиты						
KCr(SO ₄) ₂ ×12H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Муравьиная к-та	0.2 0.05 0.4	100 16.5 18.4	2.5–3	25	0–20	Плохое

Na ₂ SO ₄	1	142				
H ₃ BO ₃	0.5	31				
KCr(SO ₄) ₂ ×12H ₂ O	0.5	250	2.5–3	25	0–10	нет покрытия
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.02	6.6				
Муравьиная к-та	0.75	34.5				
(NH ₄) ₂ SO ₄	2	264				
H ₃ BO ₃	0.5	31				
KCr(SO ₄) ₂ ×12H ₂ O	0.5	250	2.5–3	25	15–20	Серое блестящее, хорошее
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.02	6.6				
Муравьиная к-та	0.75	34.5				
(NH ₄) ₂ SO ₄	2	264				
H ₃ BO ₃	0.5	31				
KCr(SO ₄) ₂ ×12H ₂ O	0.5	250	2.5–3	25	0–25	Нет покрытия
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.02	6.6				
Муравьиная к-та	0.75	34.5				
(NH ₄) ₂ SO ₄	2	264				
H ₃ BO ₃	0.5	31				
KCr(SO ₄) ₂ ×12H ₂ O	0.5	250	2.5–3	50	0–20	Нет покрытия
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.02	6.6				
Муравьиная к-та	0.75	34.5				
(NH ₄) ₂ SO ₄	2	264				
H ₃ BO ₃	0.5	31				
KCr(SO ₄) ₂ ×12H ₂ O	0.5	250	2.5–3	50	25–40	Плохое
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.02	6.6				
Муравьиная к-та	0.75	34.5				
(NH ₄) ₂ SO ₄	2	264				
H ₃ BO ₃	0.5	31				
KCr(SO ₄) ₂ ×12H ₂ O	0.5	250	2.5–3	25	0–5	Нет покрытия
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.02	6.6				
HCOONa	0.75	51				
(NH ₄) ₂ SO ₄	2	264				
H ₃ BO ₃	0.5	31				
KCr(SO ₄) ₂ ×12H ₂ O	0.5	250	2.5–3	25	10–30	Серое блестящее, хорошее
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.02	6.6				
HCOONa	0.75	51				
(NH ₄) ₂ SO ₄	2	264				
H ₃ BO ₃	0.5	31				
CrCl ₃ ×6H ₂ O	1.26	335.8	2.5–3	25	0–20	Нет покрытия
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.02	6.6				
Муравьиная к-та	1.85	85.4				
H ₃ BO ₃	0.64	40				
CrCl ₃ ×6H ₂ O	1.26	335.8	2.5–3	25	25–60	Темно-серое,

Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.02	6.6				отшелушивается
Муравьиная к-та	1.85	85.4				
H ₃ BO ₃	0.64	40				
CrCl ₃ ×6H ₂ O	1.26	335.8	2.5–3	50	0–15	Нет покрытия
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.02	6.6				
Муравьиная к-та	1.85	85.4				
H ₃ BO ₃	0.64	40				
CrCl ₃ ×6H ₂ O	1.26	335.8	2.5–3	50	20–25	Темно-серое, подгары
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.02	6.6				
Муравьиная к-та	1.85	85.4				
H ₃ BO ₃	0.64	40				
CrCl ₃ ×6H ₂ O	0.35	55.5	2.5–3	25	0–20	Нет покрытия
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.02	6.6				
Муравьиная к-та	1.85	85.4				
H ₃ BO ₃	0.64	40				
KCl	2.68	200				
CrCl ₃ ×6H ₂ O	0.35	55.5	2.5–3	25	25–60	Черное
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.02	6.6				
Муравьиная к-та	1.85	85.4				
H ₃ BO ₃	0.64	40				
KCl	2.68	200				
CrCl ₃ ×6H ₂ O	0.35	55.5	2.5–3	50	0–30	Нет покрытия
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.02	6.6				
Муравьиная к-та	1.85	85.4				
H ₃ BO ₃	0.64	40				
KCl	2.68	200				
Cr ₂ SO ₄ ×6H ₂ O	0.5	250	4–4.5	25	0–15	Нет покрытия
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.5	165				
HCOONa	4	272				
Cr ₂ SO ₄ ×6H ₂ O	0.25	125	4–4.5	25	0–15	Нет покрытия
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.25	82.5				
HCOONa	2	136				
Cr ₂ SO ₄ ×6H ₂ O	0.25	125	4–4.5	25	0–15	Нет покрытия
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.25	82.5				
HCOONa	2	136				
Na ₂ SO ₄	0.42	60				
Оксалатные электролиты						
KCr(SO ₄) ₂ ×12H ₂ O	0.2	100	2.5–3	25	0–60	нет покрытия
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.05	16.5				
Щавелевая к-та	0.4	36				
Na ₂ SO ₄	1	142				
H ₃ BO ₃	0.5	31				

KCr(SO ₄) ₂ ×12H ₂ O	0.2	100	2.5–3	50	0–20	Желто-фиолетовое окидное покрытие
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.05	16.5				
Щавелевая к-та	0.4	36				
Na ₂ SO ₄	1	142				
H ₃ BO ₃	0.5	31				
KCr(SO ₄) ₂ ×12H ₂ O	0.2	100	7.5–7	50	0–30	Желто-фиолетовое окидное покрытие
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.05	16.5				
Щавелевая к-та	0.4	36				
Na ₂ SO ₄	1	142				
H ₃ BO ₃	0.5	31				
KCr(SO ₄) ₂ ×12H ₂ O	0.5	250	3–3.5	25	0–5	Нет покрытия
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.02	6.6				
Щавелевая к-та	0.75	67.5				
(NH ₄) ₂ SO ₄	2	264				
H ₃ BO ₃	0.5	31				
KCr(SO ₄) ₂ ×12H ₂ O	0.5	250	3–3.5	25	10–30	Темное
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.02	6.6				
Щавелевая к-та	0.75	67.5				
(NH ₄) ₂ SO ₄	2	264				
H ₃ BO ₃	0.5	31				
KCr(SO ₄) ₂ ×12H ₂ O	0.5	250	3–3.5	50	5–25	Нет покрытия
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.02	6.6				
Щавелевая к-та	0.75	67.5				
(NH ₄) ₂ SO ₄	2	264				
H ₃ BO ₃	0.5	31				
KCr(SO ₄) ₂ ×12H ₂ O	0.5	250	3–3.5	50	30–35	Темное
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.02	6.6				
Щавелевая к-та	0.75	67.5				
(NH ₄) ₂ SO ₄	2	264				
H ₃ BO ₃	0.5	31				
Цитратные электролиты						
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O	0.2	100	1–1.5	25	10–20	Плохое
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.12	38.4				
Лимонная к-та	0.17	33				
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O	0.2	100	2–2.5	25	10–20	Плохое
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.12	38.4				
Лимонная к-та	0.17	33				
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O	0.5	250	7.5–8	70	0–35	Оксидная пленка от светло-желтой до темно-синей
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.22	72.6				
Лимоннокислый аммоний 2-х замещенный	0.66	150				

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.02	3				
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	0.5	250	7–7.5	50	0–20	Нет покрытия
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	0.22	72.6				
Лимоннокислый аммоний 2-х замещенный	0.66	150				
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	0.5	250	7–7.5	50	25–30	Черное
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	0.22	72.6				
Лимоннокислый аммоний 2-х замещенный	0.66	150				
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	0.25	125	3–3.5	25	0–35	Налет гидроксидов
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	0.1	33				
Лимоннокислый аммоний 2-х замещенный	0.25	56.5				
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	0.25	125	3–3.5	50	0–35	Изменение цвета от желто-фиолетового до черного
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	0.1	33				
Лимоннокислый аммоний 2-х замещенный	0.25	56.5				
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	0.25	125	7–7.5	25	0–35	Легкое потемнение
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	0.1	33				
Лимоннокислый аммоний 2-х замещенный	0.25	56.5				
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	0.25	125	7–7.5	50	0–55	Легкое потемнение
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	0.1	33				
Лимоннокислый аммоний 2-х замещенный	0.25	56.5				
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	0.25	125	2.5–3	25	0–35	Налет гидроксидов
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	0.01	3.3				
Лимоннокислый аммоний 2-х замещенный	0.25	56.5				
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	0.25	125	2.5–3	50	0–10	Нет покрытия
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	0.01	3.3				
Лимоннокислый аммоний 2-х замещенный	0.25	56.5				
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	0.25	125	2.5–3	50	15–45	Налет

Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Лимоннокислый аммоний 2-х замещенный	0.01 0.25	3.3 56.5				гидроксидов
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Лимоннокислый аммоний 2-х замещенный	0.25 0.01 0.25	125 3.3 56.5	7–7.5	25	0–25	Нет покрытия
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Лимоннокислый аммоний 2-х замещенный	0.25 0.01 0.25	125 3.3 56.5	7–7.5	25	30–55	Черное
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Лимоннокислый аммоний 2-х замещенный	0.25 0.01 0.25	125 3.3 56.5	7–7.5	50	0–80	Светло- фиолетовая оксидная пленка
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Лимоннокислый аммоний 2-х замещенный	0.25 0.02 0.25	125 6.6 56.5	2.5–3	25	0–10	Нет покрытия
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Лимоннокислый аммоний 2-х замещенный	0.25 0.02 0.25	125 6.6 56.5	2.5–3	25	15–45	Темный налет
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Лимоннокислый аммоний 2-х замещенный	0.25 0.02 0.25	125 6.6 56.5	2.5–3	50	0–30	Нет покрытия
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Лимоннокислый аммоний 2-х замещенный	0.25 0.02 0.25	125 6.6 56.5	7–7.5	25	0–35	Нет покрытия
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O Лимоннокислый	0.25 0.02 0.25	125 6.6 56.5	7–7.5	50	0–60	Темный налет

аммоний 2-х замещенный						
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O	0.25	125	4–4.5	25	0–35	Нет покрытия
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.02	6.6				
Лимоннокислый	0.25	56.5				
аммоний 2-х замещенный КСl	1.34	100				
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ×6H ₂ O	0.25	125	2.5–3	25	0–35	Плохое
Na ₂ WO ₄ ×2H ₂ O	0.03	9.9				
Лимоннокислый	0.25	56.5				
аммоний 2-х замещенный						

ЛИТЕРАТУРА

1. *Carveth H. R., Mott W. R.* Electrolytic chromium // *J. Phys. Chem.* 1905. V.9. P.231–256.
2. *Памфилов А. В., Грекк В. А., Троицкая А. А.* Материалы к электрохимии хрома. Статья 2. Электролиз хлорида // *Журн. общ. химии.* 1931. Т.1. вып.7. С.803–812.
3. *Памфилов А. В., Федорова О. С.* Материалы к электрохимии хрома. Статья 3. Характер осадков из трехвалентных растворов // *Журн. общ. химии.* 1932. Т.2. вып.2. С.208–216.
4. *Гольц Л. Н., Израилевич М. С.* Электролитическое получение безуглеродистого хрома из растворов солей трехвалентного хрома // *Журн. прикл. химии.* 1938. Т.11. № 10–11. С.1398–1423.
5. *Sargent G. T.* Electrolytic chromium // *Trans.Amer. Electrochem. Soc.* 1920. V.37. P.479.
6. *Алексеев Ю. В.* Тяжелые металлы в почве и растениях. Л.: Агропромиздат. 1987. С.142.
7. *Мельников П. С.* Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М: Машиностроение. 1979. С.296.
8. *Kudryavtsev V. N., Vinokurov E. G., Bondar' V. V.* Electroplating of corrosion-resistance amorphous chromium-base alloys // *The Proceeding of 11 International Corrosion Congress.* April 2–6, 1990. Florence, Italy. V.1. P.1.191–1.195.
9. *Винокуров Е. Г., Кудрявцев В. Н., Бондарь В. В., Борш Е.* Коррозионные и защитные свойства покрытий аморфным сплавом хром-фосфор // *Защита металлов.* 1992. Т.28. №4. С.659–664.
10. *Tharamani C. N., Hoor F. S., Begun N. S., Mayanna S. M.* Microstructure, surface and electrochemical studies of electroless Cr–P coatings tailored for methanol oxidative fuel cell // *J Solid State Electrochem.* 2005. V.9. P.476–482.

-
11. Chia W. L., Hung B. L., Kung H. H., Shun Y. J., Chen E. L., Ming D. G. Characterization of the Cr–C/Si₃N₄ Composite Coatings Electroplated from a Trivalent Chromium Bath // *Electrochim Acta*. 2016. V.209. P.244–253.
12. Castillejo F. E., Marulanda D. M., Olaya J. J., Alfonso J. E. Wear and corrosion resistance of niobium–chromium carbide coatings on AISI D2 produced through TRD // *Surf Coat Technol*. 2014. V.254. P.104–111.
13. Lloyd A. C., Noël J. J., McIntyre S., Shoesmith D. W. Cr, Mo and W alloying additions in Ni and their effect on passivity // *Electrochim. Acta*. 2004. V.49. P.3015–3027.
14. Кузнецов В. В., Матвеев Д. В. Электроосаждение сплава хром-молибден из электролита на основе сульфата хрома (III) // *Электрохимия*. 2008. Т.44. №6. С.796–801.
15. Бусев А. И., Иванов В. М., Соколова Т. А. Аналитическая химия вольфрама. М.: Наука. 1976. С.240.
16. Nagender-Naidu S. V., Sriramamurthy A. M., Rama Rao P. The Mo–W (Molybdenum–Tungsten) system // *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1984. V.5. P.177–180.
17. Kwon S. C., Kim M., Park S. U., Kim D. Y., Kim D., Nam K. S., Choi Y. Characterization of intermediate Cr–C layer fabricated by electrodeposition in hexavalent and trivalent chromium baths // *Surf. Coat. Technol*. 2004. V.183. P.151–156.
18. Edigaryan A. A., Safonov V. A., Lubnin E. N., Vykhodtseva L. N., Chusova G. E., Polukarov Yu. M. Properties and preparation of amorphous chromium carbide electroplates // *Electrochim. Acta*. 2002. V.47. P.2775–2786.
19. Protsenko V. S., Danilov F. I., Gordiienko V. O., Baskevich A. S., Artemchuk V. V. Improving hardness and tribological characteristics of nanocrystalline Cr–C films obtained from Cr(III) plating bath using pulsed electrodeposition // *Int J Refract Met Hard Mater*. 2012. V.31. P.281–283.

20. Хельмут Холлек. Справочное издание. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов // под ред. д.х.н. проф. Левинского Ю. В. 1988. С.319.

21. *Goretzki H.* Neutron Diffraction Studies on Titanium–Carbon and Zirconium–Carbon Alloys // *Phys. Status Solidi*. 1967. V.27. P.141–143.

22. *Bell P. S., Lewis M. H.* The ordered distribution of carbon atoms in titanium carbide // *Phil. Mag.* 1971. V.24. P.1247–1251.

23. Кузнецов В. В. Электрохимическое получение молибденсодержащих материалов и их функциональные свойства. Дисс. ... д.х.н. М.: 2012.

24. *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.* 2015. V.19. P.2545–2553.

25. *Hashimoto K., Asami K., Naka M., Masumoto T.* The role of alloying elements in improving the corrosion resistance of amorphous iron base alloys // *Corros Sci.* 1979. V.19. P.857–867.

26. Лосев В. В., Пчельников А. П. Анодное растворение сплавов в активном состоянии. Итоги науки и техники // *Электрохимия*. 1979. Т.15. С.62.

27. Колотыркин Я. М., Пласскеев А. В., Княжева В. М., Кожевников В. Б., Раскин Г. С. О механизме влияния молибдена на коррозионное поведение нержавеющей сталей // *Доклады АН СССР*. 1978. Т. 243. С.1483–1485.

28. 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 г. С.27–32.

29. *Jinping F., Shuang C., Jianshe Ch., Kuiren L., Qing H.* Electrochemical Properties of Pulse Plating Amorphous Ni–Mo–W Alloy Coating in Alkaline Medium // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2015. V.44. №3. P.0538–0543.

30. *Souza C. A. C., May J. E., Machado A. T., Tachard A. L. R., Bidoia E. D.* Preparation of Fe–Cr–P–Co amorphous alloys by electrodeposition // *Surf. Coat Technol.* 2005. V.190. P.75–82.

31. *Васько А. Т., Косенко В. А., Зайченко В. Н.* О механизме электроосаждения молибдена и вольфрама с металлами семейства железа // *Труды I Укр. респ. конф. по электрохимии.* Ч. I. К. 1973. С.238–246.

32. *Голубков Л. А., Юрьев Б. П.* К вопросу о механизме катодного восстановления молибдена совместно с металлами группы железа // *Журнал прикладной химии.* 1971. Т.44. № 11. С.2419.

33. *Srirveeraghavan S., Parthasarabany N. V., Krishnan R. M., Natarajan S. R.* Chromium–Manganese Alloy Plating // *Metal Finish.* 1981. V.79. P.57.

34. *Шлугер М. А., Кабина А. Н.* Электроосаждение хрома из низкоконцентрированного саморегулирующегося электролита в присутствии соединений V, Mo, W // *Гальванотехника и обработка поверхности.* Т.3. №4. 1994. С.11–15.

35. *Rogers D. I., Burr A. A.* Electrodeposition on chromium-tungsten alloy plates // *J Electrochem. Soc.* 1950. V.97. P.67–69.

36. *Kudryavtsev V. N., Vinokurov E. G., Schachameyer S. R., Azarko O. E., Kuznetsov V. V.* Engineering properties of hard chromium coatings electrodeposited from Cr(III) bath // *Proc. 83 AESF SUR/FIN 96,* June 10–13. 1996. Cleveland, Ohio. P.433–438.

37. *Safonova O. V., Vykhodtseva L. N., Polyakov N. A., Swarbrick J. C., Sikora M., Glatzel P., Safonov V. A.* Chemical composition and structural transformations of amorphous chromium coatings electrodeposited from Cr(III) electrolytes // *Electrochimica Acta.* 2010. V.56. P.145–153.

38. *Danilov F. I., Protsenko V. S., Gordienko V. O., Kwon S. C., Lee J. Y., Kim M.* Nanocrystalline hard chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: Structure, composition, electrochemical

corrosion behavior, hardness and wear characteristics of deposits // *Applied Surface Science*. 2011. V.257. P.8048–8053.

39. Кузнецов В. В., Винокуров Е. Г., Кудрявцев В. Н. Кинетика электровосстановления ионов трехвалентного хрома в сернокислых растворах // *Электрохимия*. 2001. Т.37. С.821.

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

41. Кудрявцев В. Н., Винокуров Е. Г., Кузнецов В. В. Толстослойное хромирование из электролитов на основе сернокислого хрома // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 1998. Т.6. №1. С.24.

42. Тимофеева Е. В., Цирлина Г. А., Петрий О. А. Образование перезаряжаемых пленок на платине в сернокислых растворах изополивольфрамовых // *Электрохимия*. 2003. Т.39. № 7. С.795–806.

43. Rollinson C. L. *The Chemistry of Chromium, Molybdenum, and Tungsten*. Pergamon Press. Oxford et al. 2015. P.161.

44. Тихонов К. И., Агафонова Н. И. Электроосаждение металлов из органических растворителей. Л.: Технол. ин-т. 1979. С.84.

45. Watson A., Chisholm C. U., el-Sharif M. R. The role of chromium(II) and (VI) in the electrodeposition of chromium–nickel alloys from trivalent chromium–amide electrolytes // *Trans. IMF*. 1986. V.64. P.149–153.

46. Jiang Y., Yang J. F., Xie Z. M., Gao R., Fang Q. F. Corrosion resistance of W–Cr–C coatings fabricated by spark plasma sintering method // *Surf. Coat. Technol.* 2014. V.254. P.202–206.

47. Jiang Y., Yang J. F., Fang Q. F. Effect of chromium content on microstructure and corrosion behavior of W–Cr–C coatings prepared on tungsten substrate // *Frontiers of Materials Science*. 2015. V.9. P.77–84.

-
48. *Кудрявцева Н. Т.* Прикладная электрохимия – 2 -е изд., перераб. и доп. – М.: Химия. 1975. С.552.
49. *Горбунова К. М., Полукаров Ю. М.* Электроосаждение сплавов // Итоги науки и техники. Сер. Химия. – М.: 1966. Вып.1. С.59–113.
50. *Ваграмян А. Т.* Закономерности совместного восстановления ионов металлов. – М.: 1961. С.3–30.
51. *Вячеславов П. М.* Электролитическое осаждение сплавов. – 5-е изд., перераб. и доп. – Л.: Машиностроение. Ленинградское отделение. 1986. С.111.
52. *Кудрявцев Н. Т.* Электроосаждение сплава цинк–никель // Электролитическое осаждение сплавов. М.: 1961. С.110–124.
53. *Винокуров Е. Г.* Вероятностно-термодинамическая модель выбора лигандов при разработке составов растворов для электроосаждения сплавов и мультивалентных металлов // Физикохимия поверхности и защита металлов. 2010. Т.45. № 5. С.334–336.
54. *Винокуров Е. Г.* Физико-химические основы выбора лигандов при разработке составов растворов для электроосаждения сплавов и мультивалентных металлов. Дис.... д. х. н. - М.: РХТУ. 2010.
55. *Melton B. F., Pollak V. L.* Proton spin relaxation and exchange properties of hydrated chromic ions in H₂O and H₂O–D₂O mixtures // J. Phys. Chem. 1969. V.73. №11. P.3669–3679.
56. *Гамбург Ю. Д.* Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. – М.: Янус–К. 1997. С.384.
57. *Price P., Vermileya D., Webb M.* On the growth and properties of electrolytic whiskers // Acta Metallurgica. 1958. V.6. P.524–531.
58. *Gamburg Yu. D., Zangari G.* Theory and Practice of Metal Electrodeposition. Springer New York–Dordrecht–Heidelberg–London. 2012. P.378.
59. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.* Введение в электрохимическую кинетику. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. Школа. 1983. С.400.

-
60. Красиков Б. С. О возможных причинах эффектов де- и сверхполяризации при электролитическом осаждении сплавов // Ж. прикл. хим.. 1978. Т.51. Вып. 2. С.447–449.
61. Красиков Б. С. Потенциалы нулевого заряда металлов и сплавов. – М.: Высш. Школа. 1963. С.18.
62. Басоло Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений. М.: Мир. 1966. С.196.
63. Кожевникова Г. В., Бурков К. А., Лилич Л. С., Мюнд Л. А. Аква- и гидроксокомплексы ионов металлов в растворах. В кн. Пробл. совр. химии координац. соед.. Л.: Химия. 1983. №7. С.118–135.
64. Фаличева А. И., Бурдыкина Р. И. Электроосаждение хромовых покрытий из электролитов, содержащих соединения трехвалентного хрома // Гальванотехника и обр. пов-ти. 1997. Т.5. №1. С.14–19.
65. Кравцов В. И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. Л.: Химия. 1985. С.208.
66. Broadbent R. D., Neilson G. W., Sandstrom M. The hydration structure of chromium (3+) in a concentrated aqueous solutions // J. Phys.: Condens. Matter. 1992. V.4. №3. P.639–648.
67. Фиалков Я. А., Назаренко Ю. П. Изучение реакции изотопного обмена в растворах зеленых модификаций солей хрома // Журн. неорг. химии. – 1956. №3. С.565–578.
68. Винокуров Е. Г., Бондарь В. В., Кузнецов В. В. Моделирование равновесного состава и физико-химические свойства водных растворов сульфата хрома (III) // Координационная химия. 2004. Т.30. №.7. С.530–539.
69. Mandich N. V. Chemistry of chromium // Proc. 82 AESF, SUR/FIN, 95. June 26–29, 1995. Baltimore, Maryland. P.1–20.
70. Rotzinger F. P., Stunzi H., Marty W. Early stages of the hydrolysis of chromium (III) in aqueous solution. 3. Kinetics of dimerization of the deprotonated aqua ion // Inorganic Chem. 1986. V.25. №4. P.489–495.

71. *Rollinson C. L.* The Chemistry of Chromium, Molybdenum, and Tungsten. Comprehensive Inorganic Chemistry, Ch.36. Pergamon Press. Oxford et al. 1973. P.672–673.

72. *Baes C. F., Mesmer R. E.* The Hydrolysis of Cations. N.Y.: Wiley. 1976.

73. *Qinhui L., Mengchang Ch., Ding Y., Jianguo R., Anbang D.* The state of chromium (III) ion in aqueous solution // *Sci. sin.* 1986. V.29. №8. P.785–794.

74. *Миронов В. Е., Исаев И. Д.* Введение в химию внешнесферных комплексных соединений металлов в растворах. Красноярск: Изд-во Красноярск. ун-та. 1986. С.312.

75. *Machu W., el-Ghandour M. F. M.* Uber das Abscheidungspotential und der Reaktionsmechanismus der Chromabsscheidung aus komplexen Chrom-III-Sulfatlosungen // *Werkst und Korros.* 1959. Bd.10. №10. P.617–621.

76. *Machu W., el-Ghandour M. F. M.* Uber die Abcheidung des Chrom aus Komplexen Chromisulfatlosungen // *Werkst und Korros.* 1959. Bd.10. №9. P.556–563.

77. *Fuseya G., Sasaki K.* Electrodeposition of chromium-iron alloy // *Trans. Electrochem. Soc.* 1931. V.59. P.445–460.

78. *Ваграмян А. Т., Жамагорцяц М. А.* Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. М.: Наука. 1969. С.198.

79. *Ваграмян А. Т., Томашова Г. Н., Савченков Г. Ф.* Электроосаждение хрома из комплексов фиолетовой и зеленой модификаций // *Защита металлов.* 1968. Т.4. №2. С.139–144.

80. *Кудрявцев Н. Т., Пишлусски Я. Б., Потапов И. И.* Исследование растворов серноокислого хрома для электролитического нанесения хромовых покрытий // *Известия ВУЗов. Химия и хим. технология.* 1962. Т.5. №2. С.617–620.

81. *Фаличева А. И., Матанцев А. И., Савинова Н. В., Костырева В. А.* Исследование условий гальванического хромирования из серноокислых

хромовых электролитов // В сб. Теория и практика блестящих гальванопокрытий. Вильнюс. 1963. С.161–174.

82. *Потапов И. И.* Электролитическое осаждение хрома и сплава кобальт-хром из растворов солей металлов: Дис. ... к. т. н. – М.: МХТИ. 1966.

83. *Иоделене Н. В., Скоминас В. Ю., Матулис Ю. Ю.* О механизме процессов, происходящих при электровосстановлении Cr^{3+} . 1. Исследование электровосстановления Cr^{3+} в растворе хромо-аммониевых квасцов фиолетовой модификации методом вращающегося дискового электрода с кольцом // Тр. АН Лит. ССР. – сер. Б. 1970. Т.4(63). С.77–88.

84. *Иоделене Н. В., Скоминас В. Ю., Матулис Ю. Ю.* О механизме процессов, происходящих при электровосстановлении Cr^{3+} . 2. Исследование электровосстановления Cr^{3+} в сульфатных растворах зеленой модификации методом вращающегося дискового электрода с кольцом // Тр. АН Лит. ССР. – сер. Б. 1970. Т.4(63). С.89–98.

85. *Заботин П. И., Козловский М. Т.* Условия образования и роль двухвалентных ионов хрома при электролизе хромо-аммонийных квасцов. Сообщение 1. Влияние различных факторов на процесс образования двухвалентных ионов хрома при электролизе // Известия АН Каз. ССР. – сер. химическая. 1955. вып.8. С.64–76.

86. *Заботин П. И., Козловский М. Т.* О роли двухвалентных ионов хрома в ускорении перехода зеленой модификации трехвалентного хрома в фиолетовую // Известия АН Каз. ССР. – сер. химическая. 1956. вып.10. С.40–43.

87. *Parry R. W., Swann Sh., Bailar J. C.* Coordination compounds in the electrodeposition of chromium // Trans. Electrochem. Soc. 1947. V.92. P.507–518.

88. *Потапов И. И., Кудрявцев Н. Т.* Электрохимическое осаждение хрома и его сплавов // Итоги науки и техники. Электрохимия. – М.:ВИНИТИ. – 1966. Вып.1. С.209–229.

-
89. *Лэнгфорд К., Грей Г.* Процессы замещения лигандов. М.: Мир. 1969. С.131.
90. *Зосимович Д. П., Заяц А. И., Рудая Л. К.* Колориметрическое исследование модификационных превращений в хром-сульфатных электролитах // Укр.хим.журн. 1962. Т.28. №2. С.150–156.
91. *Кудрявцев Н. Т., Бодров И. А.* Электролитическое хромирование в растворах трехвалентных солей хрома // Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1959. Вып.26. С.105–112.
92. *Винокуров Е. Г., Кудрявцев В. Н.* Особенности приготовления электролитов хромирования на основе соединений трехвалентного хрома // Защита металлов. 1992. Т.28. №2. С.331–334.
93. *Joshida T., Joshida K.* Mechanism of chromium electrodeposition, the deposition of chromium alloys and summary of serial papers // J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 1955. V.58. P.89–91.
94. *Зосимович Д. П.* Электрохимическое выделение хрома // Укр. хим. журн.. 1980. Т.46. №7. С.723–728.
95. *Зосимович Д. П., Нечаева Н. Е., Зорин И. Ф.* Роль двухвалентного хрома при электролизе хлорида хрома // Гидрометаллургия хлоридов. Киев: Наукова думка. 1964. С.103–111.
96. *Protsenko V. S., Danilov F. I.* Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds // Electrochim. Acta. 2009. V.54. P.5666–5672.
97. *Zeng Z., Sun Y., Zhang J.* The electrochemical reduction mechanism of trivalent chromium in the presence of formic acid // Electrochem. Commun. 2009. V.11. P.331–334.
98. *Латимер В.* Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: изд. Ин. Лит. 1964.

99. *Szynkarchuk J., Drela I., Kubicki J.* Electrochemical behavior of chromium (III) in the presence of formic acid // *Electrochim. Acta.* 1989. V.34. P.399–403.

100. *Гоголев Н. В., Афанасьев Б. Н., Лизогуб А. В.* Влияние адсорбции циклогексанола на кинетику электровосстановления ионов Cr^{3+} на свинцовом поликристаллическом вращающемся дисковом электроде // *Журнал прикладной химии.* 1982. Т.55. №8. С.1797–1801.

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

102. *Бен-Али М. Н., Данилов Ф. И.* Инверсионная вольтамперометрия гидроксида хрома на золотом электроде // *Электрохимия.* 1989. Т.25. №11. С.1537–1539.

103. *Ваграмян А. Т., Жамагорцяну М. А.* Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. М.: Наука. 1969. С.198.

104. *Соловьева З. А., Ваграмян А. Т.* Влияние состояния поверхности катода на кинетику электровосстановления хромовой кислоты // *Электрохимия.* 1965. Т.1. С.188–192.

105. *Демин А. А., Нечаев Е. А., Данилов Ф. И.* Влияние органических веществ на процесс электроосаждения хрома из электролитов на основе $\text{Cr}(\text{III})$ // *Электрохимия.* 1987. Т.23 №2. С.262–265.

106. *Карнаев Н. А., Мохов А. Г., Левин А. И.* К вопросу о состоянии прикатодного слоя при электроосаждении хрома из его трехвалентных соединений // *Электрохимия.* 1971. Т.7. №10. С.1465–1467.

107. *Винокуров Е. Г.* Электроосаждение аморфных сплавов хрома из электролитов на основе соединений хрома (III). Дис....к. х. н. – М.: МХТИ. 1991.

108. *Иванова Н. Д., Иванов С. В.* Исследование процесса катодного восстановления окисно-гидроокисных соединений низших валентностей хрома // *Электрохимия*. 1982. Т.18. №3. С.344–348.

109. *Иванова Н. Д., Иванов С. В.* Механизм электровосстановления нестехиометрических соединений низших валентностей хрома // *Электрохимия*. 1982. Т.18. №8. С.1126–1130.

110. *Иванова Н. Д., Иванов С. В.* Электрохимические бифункциональные системы // *Успехи химии*. 1993. Т.62. №10. С.963–974.

111. *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы неорганических реакций. М.: Мир. 1971. С.592.

112. *Томашова Г. Н., Ваграмян А. Т.* О механизме электроосаждения хрома из его трехвалентных соединений // *Защита металлов*. 1968. Т.4. №4. С.403–408.

113. *Юодис К. К., Скоминас В. Ю., Матулис Ю. Ю.* Исследование электрохимических реакций в сульфатных растворах Cr^{3+} методом вращающегося дискового электрода с кольцом. 3. Влияние некоторых лигандов на процесс электровосстановления Cr^{3+} // *Тр. АН Лит. ССР. сер. Б*. 1978. Т.4(107). С.37–46.

114. *Скоминас В. Ю., Раджюнене Б. С.* Влияние некоторых анионов и лигандов на электроосаждение хрома из его трехвалентных соединений. 1. Галогениды в сульфатном электролите // *Тр. АН Лит. ССР. сер. Б*. 1986. Т.2(153). С.10–17.

115. *Dima G. E.* Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2003. V.554–555. P.15–23.

116. *Величенко А. Б.* Автореферат дисс. к. х. н. Днепропетровск. 1988.

117. *Barclay D. J., Deeman N., Such T. E., Vigar J. M. L.* A new trivalent chromium electroplating solution // *Proc. 10th World Congr. Metal Finish. Kioto*, 1980. Tokio. 1980. P.79–83.

-
118. А.с. 266499 СССР, МКИ2 С25D3/06/ *Агеенко Н. С., Фаличева А. И.* Оpubл. 26.06.70.
119. Пат. № 372042 Швеция, МКИ2 С25D3/06/ *Bharucha N. R.* Оpubл. 9.12.74.
120. А.с.413211 СССР, МКИ2 С25D3/06/ *Королев С. И.* Оpubл. 30.01.74, Бюлл. № 4.
121. *Горбунова Л. И., Савельев С. С., Карнаев Н. А.* Электроосаждение хрома в хлоридном растворе в присутствии новокаина // Сборник «Химия, технология и применение соединений хрома и сульфидных солей». Свердловск. 1975. С.107–108.
122. Пат. № 1388693 Англия, МКИ С25D3/06/ *Christy J. R. A.* Оpubл. 26.03.75.
123. Заявка 2331628 Франция, МКИ С25D3/06. Оpubл. 10.06.77.
124. Пат. № 1482747 Англия, МКИ С25D3/06/ *Jordan J. Th., Wart J. B.* Оpubл. 10.08.77.
125. Заявка 53-4732 Япония, МКИ С25D17/10/ *Цуда И., Касавара Н., Кабаяси С.* Оpubл. 17.01.78.
126. Пат. № 1498533 Англия, МКИ С25D3/06/ *Wart J. B., Barnes C.* Оpubл. 18.01.78.
127. Пат. № 4142948 США, МКИ С25D3/06, НКИ 204/43/ *Sakae T., Mouri T., Morisaki Sh.* Оpubл. 6.03.79. Приор. 28.02.77 № 52-20252 (Япония).
128. Пат. № 4184929 США, МКИ С25D3/06, НКИ 204/51/ *Tomaszewski T. W., Creutz H. G., Clauss R. J.* Оpubл. 22.01.80.
129. *Фаличева А. И., Ионова И. Г.* Исследование процесса хромирования в перхлоратном электролите // Защита металлов. 1970.Т.6. №2. С.191–195.
130. А.с. 863720 СССР МКИ С25D3/06/ *Озеров А. Н., Фомичев В. Т., Кутыгин Е. Н.* Оpubл. 15.09.81. Бюлл. № 34.

131. А.с. 876797 СССР МКИ С25D3/06/ *Смирнов В. А., Сухоленцев Э. А., Сухоленцева Т. В., Мороз К. К.* Оpubл. 30.10.81. Бюлл. № 40.

132. Заявка 2109816 Англия, МКИ С25D3/06/ *Barclay D. J., Vigar J., Linford M., Morris W.* Заявл. 18.11.81. Оpubл. 08.06.83.

133. А.с. 1105516 СССР МКИ С25D3/06/ *Сербиновская Н. М., Кудрявцева И. Д., Кукоз Ф. И., Харебова Т. Н.* Оpubл. 30.07.84. Бюлл. № 28.

134. *Мамедов М. Д., Байрамов Ф. Г.* // IX Всесоюзная научно-техническая конф. по электрохимической технологии: Тез.докл. – Казань. 1987. С.161–162.

135. А.с. 259377 ЧССР, МКИ4 С25D3/06/ *Markusova K.* Оpubл. 15.03.89.

136. А.с. 136613 СССР МКИ С25D3/06 *Кудрявцев Н. Т., Пшилусски Я. Б., Потапов И. И.*

137. *Филиппова Л. И., Бильдинов К. Н.* Гальваническое осаждение хрома из сернокислых солей // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. 1963. Т.6. №1. С.114–118.

138. Пат. № 1056407 Англия, МКИ С25D3/06 *Joshida T., Joshida R.*

139. Пат. № 1582711 Англия, МКИ С25D3/06, С25D3/56/ *Barclay D. I., Morgan W. N.* Оpubл. 14.01.81.

140. Пат. № 4432843 США, МКИ С25D3/06, НКИ 204/51 *Tremmel R. A.* Оpubл. 21.02.84.

141. *Винокуров Е. Г., Кудрявцев В. Н., Бондарь В. В.* Электроосаждение аморфного хрома и сплавов на его основе (обзор) // Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. Электрохимия. 1990. Т.33. С.37–49.

142. *Волиштейн Л. М.* Двухъядерная внутренняя комплексная соль хрома с глицином и продукты ее расщепления // Докл. АН СССР. 1945. Т.48. С.111–114.

143. *Тарозайте Р.* О включении глицина в никелевые покрытия, осаждаемые гипофосфитом // Защита металлов. 1995. Т.31. №1. С.87–90.

144. *Фаличева А. И., Агеенко Н. С.* Влияние некоторых органических добавок на буферную емкость и рН гидратообразования растворов сернокислого хрома // *Защита металлов*. 1967. Т.3. №5. С.599–604.

145. *Хомченко И. Т., Черных Л. В.* Электроосаждение покрытий из электролитов на основе соединений хрома (III) с добавками органических растворителей // *Защита металлов*. 1996. Т.32. №3. С.229–231.

146. *Хомченко И. Т., Черных Л. В.* Использование комплексов с органическими лигандами в электролитах хромирования на основе соединений хрома (III) // *Защита металлов*. 1997. Т.33. №4. С.426–428.

147. *Opaskar V., Crawford D.* Trivalent chromium plating bath using ion-exchange // *Metall Finish*. 1991. V.89. №1. P.49–51.

148. *Chu H. S., Kim Y. S., Lee H. R.* Trivalent chromium plating by using pulse electrolysis // *Han'guk Pyomyon Konghak Hoechi*. 1997. V.30(2). P.104–110.

149. *Horsewell A.* Processing and properties of electrodeposited layered surface coatings // *Mater. Sci. Technol*. 1998. V.14. №6. P.549–553.

150. *Фаличева А. И., Бурдыкина Р. И.* Осциллографическое изучение реакции восстановления Cr(III) в присутствии карбамида на ртутном каплюющем электроде // *Электрохимия*. 1972. Т.8. №6. С.858–861.

151. *Weaver M. J., Anson F. C.* Simple criteria for distinguishing between inner and outer-sphere electrode reaction mechanisms // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. V.97. P.4403–4405.

152. *Sarnaik K. M., Palrecha M. M., Dhaneshwar R. G.* Cyclic voltammetric study of Cr(III) reduction in different supporting electrolytes // *J. Electrochem. Soc. India*. 1989. V.38. №4. P.283–287.

153. *Бурдыкина Р. И., Фаличева А. И.* Взаимосвязь электрохимических параметров реакции восстановления хрома и спектрофотометрических характеристик растворов // *Электрохимия*. 1988. Т.24. №12. С.1682–1686.

-
154. *Фаличева А. И.* Исследование процесса хромирования из электролитов, содержащих соединения хрома (III) и хрома (VI): Дисс.... докт. хим. наук. Воронеж. 1970. С.209.
155. *Andreu R., Rueda M., Gonzales-Arjona D., Sanchez F.* The reduction of Cr^{3+} in NaClO_4 solutions // *J. Electroanal. Chem.* 1984. V.175. №1–2. P.251–262.
156. *Заяц А. И., Чебукина Л. К.* Поляризация хромового катода в растворах сульфата трехвалентного хрома // *Укр.хим.журн.* 1964. Т.30. №5. С.461–468.
157. *Кладницкая К. Б., Зосимович Д. П., Белинский В. Н.* Значение рН прикатодного слоя при осаждении хрома из сернокислых растворов // *Ж. прикл. химии.* 1973. Т.46. №3. С.660–662.
158. *Сербиновская Н. М., Родионова Т. Н.* Электроосаждение хрома из электролита на основе сульфата хрома (III) // *Деп. НИИТЭХИМ г. Черкассы, №29хп Д82.* С.45–49.
159. *Демин А. А., Бен-Али М. Н., Попов Е. Р.* Особенности электроосаждения Cr и его сплавов из сернокислых электролитов // VII Всесоюзн. конф. по электрохимии, г. Черновцы, окт. 10-14, 1988.: Тез. докл.: Черновцы. 1988. Т.1. С.359.
160. *Бен-Али М. Н., Данилов Ф. И., Мандрыка М. М.* Исследование электровосстановления ионов хрома (III) из формиатного электролита // *Электрохимия.* 1991. Т.27. №4. С.532–535.
161. *Lovrecek B., Markovac V.* Studies of the electrochemical kinetics of indium.1. Kinetics of deposition and dissolution in the indium+indium sulfate system // *J. Electrochem. Soc.* 1962. V.109. №8. P.727–731.
162. *Фаличева А. И.* Кинетика парциальных процессов в хром-сульфатных электролитах // *Известия ВУЗов. Химия и хим. технология.* 1976. Т.19. №11. С.1734–1737.
163. *Yoko T., Bailey R. A.* Electrochemical study of chromium in molten LiF-NaF-KF // *J. Electrochem. Soc.* 1984. V.131. №11. P.2590–2595.

164. *Скоминас В. Ю.* Об электролитическом восстановлении трехвалентного хрома // 22 Int. Wiss. Kollog. Techn. Hochsch. Ilmenau. 1977. Ht3. S.1, S.a., 35–38.

165. *Флорианович Г. М., Ларченко Е. А.* К теории совместного разряда ионов Cr^{3+} и Fe^{2+} . Дополнительное обоснование и практическое использование // Защита металлов. 1996. Т.32. №2. С.179–183.

166. *Ларченко Е. А.* Научные и прикладные аспекты электроосаждения хрома и сплавов железо–хром из электролитов на основе трехвалентного хрома. Дис.... к. х. н. М.:НИФХИ им. Л.Я.Карпова. 1994.

167. *Скоминас В. Ю., Матулис Ю. Ю., Юодис К. К.* Исследование электрохимических реакций в сульфатных растворах Cr^{3+} методом вращающегося дискового электрода с кольцом. 5. Поведение Cr/Cr^{3+} электрода в концентрированных растворах // Тр. АН Лит. ССР. сер. Б. 1978. Т.4(107). С.57–63.

168. *Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М.* Растворение железа, хрома и их сплавов в серной кислоте по химическому механизму // Защита металлов. 1965. Т.1. №1. С.7–12.

169. *Radhakrishnamurthy P.* Electrodeposition of chromium – the mechanism // Trans. SAEST. 1989. V.24. №2. P.175–176.

170. *Буткявичюс Ю. П., Скоминас В. Ю., Житкявичюс И. И., Франскявичюте Д. Ю., Матулис Ю. Ю.* Взаимодействие электроосаждаемого Cr с анионами и лигандами. 1. Взаимодействие хрома с сульфатом // Тр. АН Лит. ССР. сер. Б. 1972. Т.3(70). С.41–49.

171. Исследование гальванически осажденных слоев Fe–Ni–Cr. Untersuchungen an galvanisch abgeschiedenen Eisen–Chrom–Nickel–Schichten // VDI–Z. 1988. 130. №8. P.73–74.

172. *Винокуров Е. Г., Кудрявцев В. Н., Бондарь В. В.* Влияние различных добавок на буферные свойства растворов сульфата хрома (III) и качество электроосажденных покрытий // Деп. ВИНТИ 14.11.90. №5711. В.90.

-
173. *Лаврухина А. Х., Юкина Л. В.* Аналитическая химия хрома. М.: Наука. 1979. С.219.
174. *Данилов Ф. И., Величенко А. Б., Лобода С. М.* Влияние материала электрода на окисление Cr^{+3} // *Электрохимия*. 1992. Т. 28. №1. С.125–128.
175. *Винокуров Е. Г., Бондарь В. В.* Электроокисление ионов хрома в сернокислых растворах // *Защита металлов*. 2007. Т.43. №2. С.123–127.
176. *Манн Ч., Барнес С.* Электрохимические реакции в неводных системах. М: Химия. 1974. С.480.
177. *Dennis J. K., Such T. E.* Nickel and Chromium Plating, Woodhead Publishing Ltd. Abington Hall, Abington. Cambridge CB 1, 6 AN, England. Third Editron. 1993.
178. *Mandich N. V., Snyder D. L.* Electrodeposition of chromium, in: M. Schlesinger, M. Paunovic (Eds.). *Modern Electroplating*. Fifth Edition. 2010. John Wiley & Sons Inc. Hoboken, NJ, USA. P.205–248.
179. *Kudryavtsev V. N., Kuznetsov V. W., Vinokurov E. G., Khachaturov M. A.* Thick chromium electroplating from Cr(III) bath, in: Proc. AESF SUR/FIN 98. Minneapolis, Minnesota, 22–25, June 1998. P.215–224.
180. *Survilene S., Nivinskiene O., Cesuniene A., Selskis A.* Effect of Cr(III) solution chemistry on electrodeposition of chromium // *J. Appl. Electrochem*. 2006. V.36. P.649.
181. *Hong G., Siow K. S., Zhiqiang G., Hsieh A. K.* Hard chromium plating from trivalent chromium solution // *Plating and Surface Finishing*. 2001. V.8. №3. P.649–654.
182. *Li B. S., Lin A.* Study of hard chromium plating from trivalent chromium electrolyte // *Key Engineering Materials*. 2008. V.373–374. P.200–203.
183. *Watson A., Anderson A. M. H., El-Sharif M. R., Chisholm C. U.* Role of chromium II catalysed olation reactions in the sustained deposition of chromium and its alloys from environmentally acceptable chromium (III) electrolytes, *Trans IMF* 69. 1991. P.26–32.

184. *Lay P. A., Levina A.*, in: *Comprehensive Coordination Chemistry II Volume 4: Transition Metal Groups 3–6*, A.G. Wedd (*Eds.*), Hardbound: Elsevier: Amsterdam. 2003. P.313–413.

185. *Kamaukhov I. N., Karasevskii A. I., Ivanova N. D., Gorodyskii A. V., Boldyrev Y. I.* Self-organization phenomena in polyvalent metal electroreduction processes // *J. Electroanal. Chem.* 1990. V.288. P.35–44.

186. *Gorodyskii A. V., Ivanova N. D., Ivanov S. V., Boldyrev Y. I.* Electroreduction mechanism for transition metals // *Surf. Coat. Technol.* 1986. V.29. P.59–71.

187. *Phuong N. V., Kwon S. Ch., Lee J. Yu., Shin J., Huy B. Th., Lee Y. I.* Mechanistic study on the effect of PEG molecules in a trivalent chromium electrodeposition process // *Microchem. J.* 2011. V.99. P.7–14.

188. *Коршунов В. Н., Сафонов В. А., Выходцева Л. Н.* Особенности строения границы раздела электрод/раствор при восстановлении катионов $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ на жидком ртутном и твердом индиевом электродах в кислой среде // *Электрохимия.* 2008. V.44. С.275–285.

189. *Коваленко П. Н.* Определение рН начала осаждения и произведения растворимости гидроокиси хрома полярографическим методом // *Укр. Хим. журн.* 1956. Т.22. №6. С.801–804.

190. *Винокуров Е. Г., Демидов А. В., Бондарь В. В.* Физико-химическая модель выбора комплексов для растворов хромирования на основе соединений хрома (III) // *Координационная химия.* 2005. Т.31. №1. С. 17–21.

191. *Protsenko V. S., Kityk A. A., Danilov F. I.* Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from methanesulphonate solutions of Cr(III) salts // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2014. V.50. P.384–389.

192. *Lu Ch. E., Lee J. L., Sheu H. H., Hou K. H., Tseng Ch. Ch., Ger M. D.* Preparation and characterizations of high carbon content Cr–C coatings electroplated

from a trivalent chromium-based bath // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. V.10. P.5405–5419.

193. *Винокуров Е. Г., Кузнецов В. В., Бондарь В. В.* Ядерный микроанализ хромовых покрытий // *Заводская Лаборатория. Диагностика Материалов.* 2014. Т.80. С.16–18.

194. *Wijenberga J. H. O. J., Steegha M., Aarntsa M. P., Lammersa K. R., Molb J. M. C.* Electrodeposition of mixed chromium metal-carbide-oxide coatings from a trivalent chromium-formate electrolyte without a buffering agent // *Electrochim. Acta.* 2015. V.173. P.819–826.

195. *Fawcett W. R., Markusova K.* The kinetics of electroreduction of Cr(III) at mercury in dimethylformamide solutions // *J. Electroanal. Chem.* 1989. V.270. P.119–135.

196. *Данилов Ф. И., Проценко В. С., Убийконь А. В.* Кинетические закономерности реакции электроосаждения железа из растворов цитратных комплексов Fe(III) // *Электрохимия.* 2005. Т.41. С.1439–1446.

197. *Kuznetsov V. V., Golyanin K. E., Pshenichkina T. V., Lyakhov B. F., Lyashenko S. E.* Chemical composition of Fe–Mo alloys obtained by electrodeposition // *Mendeleev Commun.* 2013. V.23. P.331–333.

198. *Protsenko V. S., Gordiienko V. O., Danilov F. I.* Unusual «chemical» mechanism of carbon co-deposition in Cr–C alloy electrodeposition process from trivalent chromium bath // *Electrochem. Commun.* 2012. V.17. P.85–87.

199. *Заяц А. И., Чебукина Л. К.* Поляризация хрома в растворах сульфата аммония и двухвалентного хрома // *Укр.хим.журн.* 1963. Т.9. С.331–336.

200. *Marczak S., Wrona P. K., Galus Z.* Analysis of the temperature dependence of the α and β coefficients of the electrode reactions in the Cr(III)/Cr(II) and Cr(II)/Cr(Hg) systems // *J. Electroanal. Chem.* 1999. V.471. P.62–72.

201. *Ward J. J. B., Christie I. R. A.* // *Trans. IMF.* 1971. V.49. P.148.

202. *el-Sharif M. R., Watson A., Chisholm C. U.* The substained deposition of thick coatings of chromium–nickel and chromium–nickel–iron alloys and their properties // *Trans. IMF.* 1988. V.66. P.34–40.

203. *Lu C. E., Pu N. W., Hou K. H., Tseng C. C., Ger M. D.* The effect of formic acid concentration on the conductivity and corrosion resistance of chromium carbide coatings electroplated with trivalent chromium // *Applied Surface Science.* 2013. V.282. P.544–551.

204. *Сафонов В. А., Выходцева Л. Н., Едигарян А. А., Алиев А. Д., Молодкина Е. Б., Данилов А. И., Лубнин Е. Н., Полукаров Ю. М.* Коррозионно-электрохимическое поведение осадков хрома, полученных из сернокислых растворов с добавкой оксалатов // *Электрохимия.* 2001. Т.37. С.148–156.

205. *Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., Bomben K. D.* Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin–Elmer Corporation. 1992. Eden Prairie, MN, USA.

206. *Едигарян А. А., Полукаров Ю. М.* Электроосаждение и свойства осадков хрома из концентрированных сернокислых растворов Cr(III) // *Защита металлов.* 1998. Т.34. №2. С.117–122.

207. *Васько А. Т.* Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев: Наукова думка. 1977. С.172.

208. *Landolt D.* Fundamental Aspects of Alloy Plating // *Plating and Surface Finishing.* 2001. V.88. P.70–79.

209. *Podlaha E. J., Landolt D.* Induced Codepositon. III. Molybdenum alloys with Nickel, Cobalt and Iron // *Journal of Electrochemical Society.* 1997. V.144. P.1672–1680.

210. *Винокуров Е. Г., Кудрявцев В. Н., Бондарь В. В.* Состав приэлектродного слоя в электролитах хромирования на основе соединений хрома (III) // *Электрохимия.* 1993. Т.29. №7. С.651–657.

-
211. *Björnkvist L., Olefjord I.* The electrochemistry of chromium in acidic chloride solutions: Anodic dissolution and passivation // *Corros Sci.* 1991. V.32. P.231–242.
212. *Kumar U. P., Kennady C. J.* Characterization of Chromium Electrodeposits Obtained From Trivalent Electrolytes Containing Formaldehyde as Additive // *Int J Thin Films Sci and Tech.* 2015. V.4. P.147–153.
213. *Kellner F. J. J., Killian M. S., Yang G., Spiecker E., Virtanen S.* TEM and ToF–SIMS studies on the corrosion behavior of vanadium and chromium containing WC–Co hard metals in alkaline solutions // *Int J Refract Met Hard Mater.* 2011. V.29. P.376–383.
214. *Ramezani-Varzaneh H. A., Allahkaram S. R., Isakhani-Zakaria M.* Effects of phosphorus content on corrosion behavior of trivalent chromium coatings in 3.5 wt.% NaCl solution // *Surf Coat Technol.* 2014. V.244. P.158–165.
215. *Anik M., Cansizöglu T., Gevik S.* Diffusion Effect on the Anodic Reactions of Tungsten // *Turkish J Chem.* 2004. V.28. P.425–440.
216. *Karastoyanov V., Bojinov M.* Anodic oxidation of tungsten in sulphuric acid solution-Influence of hydrofluoric acid addition // *Mater Chem Phys.* 2008. V.112. P.702–710.
217. *Scholl H., Hofman B., Rauscher A.* Anodic polarization of cemented carbides of the type [(WC, M): M = Fe, Ni or Co] in sulphuric acid solution // *Electrochim Acta.* 1992. V.37. P.447–452.