

УДК 541.138.3

Г. С. Александрова, Г. К. Буркат, кандидаты химических наук^{1,2};
В. Ю. Долматов, д-р техн. наук²; Е. В. Гмызин²; V. Myllymäki, prof.³, A. Vehanen, prof.³

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия

²ФГУП «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог», Санкт-Петербург, Россия

³«Carbodeon Ltd. Oy», Vantaa, Finland

ХРОМИРОВАНИЕ В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

Методом снятия парциальных поляризационных кривых изучена кинетика осаждения хрома в стандартном электролите хромирования в присутствии модифицированных бором детонационных алмазов (ДНА-5Б) при температуре 55 °С и перемешивании электролита. Показано, что при концентрации 2,5–10,0 г/л добавки ДНА-5Б происходит торможение реакции $Cr(VI) \rightarrow Cr(III)$ и смещение поляризационных кривых реакции $Cr(VI) \rightarrow Cr(0)$ в область более отрицательных значений потенциалов при сохранении линейности зависимости потенциала от логарифма плотности тока с угловым коэффициентом тафелевских прямых «b», ~120 мВ. С введением ДНА-5Б механизм осаждения хрома не изменяется с увеличением поляризации при осаждении хрома в электролитах с ДНА-5Б изменяются структура и физико-механические свойства осадков хрома.

Ключевые слова: хромирование, кинетика, парциальная кривая, модифицированный детонационный наноалмаз, структура.

Введение

В последнее время внимание исследователей все более привлечено к возможности применения детонационных наноалмазов (ДНА) для получения хромовых покрытий с повышенными физико-механическими характеристиками. С включением наноалмазных частиц (ДНА-ТАН), модифицированных аммиаком при высокой температуре и высоком давлении [1], и алмазосодержащей шихты АШ в хромовое покрытие [2–4] существенно повышается микротвердость, износостойкость и коррозионная стойкость. Характер влияния добавок на скорость и механизм процессов, протекающих при осаждении хрома, равно как и на свойства покрытий неоднозначен и определяется рядом факторов: концентрацией, типом и модификацией добавки, параметрами электролиза [3–6]. Детонационный синтез новых модифицированных бором ДНА проводятся в целях их использования в электрохимических процессах и обеспечения повышения достигнутых физико-механических характеристик покрытий с ДНА. Несомненно, представляет интерес изучение влияния вводимых в электролит модифицированных добавок не только на свойства покрытий, но и кинетику электродных процессов. Следует подчеркнуть, что несмотря на многочисленные исследования в области электроосаждения хромовых покрытий остается неясным механизм протекающих электродных процессов.

Доминирующим фактором в реакции восстановления хромат-ионов до металла, по мнению многих авторов [7–9], является формирование на поверхности плотной коллоидной пленки. В целом процесс лимитируется электрохимическим актом, протекающим стадийно. Однако не определено, какая электрохимическая стадия является замедленной. В литературе сравнительно мало данных о кинетике процесса, основанных на оценке влияния различных

факторов по результатам измерений парциальной скорости разряда хромат-ионов. В [10–12] на основе определения кинетических параметров электродного процесса в хромовом электролите сделано предположение об участии разных анионов в реакциях восстановления $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(0)}$ и $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$. Так, первая реакция протекает с электрохимическим контролем, причем замедленной стадией является присоединение первого электрона, вторая параллельная реакция протекает по механизму смешанной кинетики, контролируется диффузией и электрохимическим актом.

При содержании в стандартном электролите хромирования аналогов исследуемой добавки – ДНА-ТАН и алмазной шихты [2] незначительно увеличивается поляризация при восстановлении хромат-ионов до металла одновременной реакцией выделения водорода, а также снижается скорость восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного состояния.

Цель настоящей работы – исследовать кинетику восстановления $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(0)}$ из стандартного электролита хромирования в присутствии модифицированной бором добавки ДНА-5Б (подрыв заряда тротил-гексоген с соединениями бора) методом снятия парциальных поляризационных кривых. Отличие предлагаемой добавки ДНА-5Б от ДНА-ТАН состоит в модифицировании наноалмазов путем допирования бором (содержание бора в ДНА-5Б составляет 0,45 мас. %).

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в электролите следующего состава, г/л: CrO_3 – 250, H_2SO_4 – 2,5 при постоянном и периодическом перемешивании электролита для поддержания суспензии добавки во взвешенном состоянии при температуре 55 °С. Для приготовления электролитов использовали реактивы классификации «хч» и «чда». Катодные поляризационные кривые (КПК) снимали потенциостатическим методом в широком диапазоне потенциала – от +300 до -1100 мВ. Воспроизводимость КПК по потенциалу составляла ± 20 мВ. Парциальные катодные поляризационные кривые (ПКПК) восстановления хромат-ионов до металла рассчитывали из гальваностатических кривых, снятых при различных плотностях тока при фиксации количества пропущенного электричества, изменения потенциала во времени и определения количества осажденного хрома. Поляризационные кривые (ПК) снимали с помощью потенциостата IPC-Pro MF в термостатируемой ($\pm 0,5^\circ$) ячейке без разделения электродного пространства. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод (значения потенциалов приведены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода). Изготовленный из стали 20 ($S = 1,04 \text{ см}^2$) исследуемый электрод, перед снятием кривых механически полировали, обезжировали и активировали в 10%-м растворе H_2SO_4 . ДНА-5Б вводили в виде водной суспензии в концентрации 2,5; 5,0 и 10 г/л.

Суммарные потенциостатические КПК, снятые в широком диапазоне потенциалов (рис. 1), отражают скорости протекания нескольких реакций: восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного состояния $\text{Cr}^{6+} + 3e \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ в интервале $E = -300$ – -700 мВ; восстановление хромат-ионов до металла $\text{Cr}^{6+} + 6e \rightarrow \text{Cr}^0$ протекает параллельно с реакциями выделения водорода $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ и образования трехвалентного хрома $\text{Cr}^{6+} + 3e \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ в области потенциалов -800 – -1100 мВ.

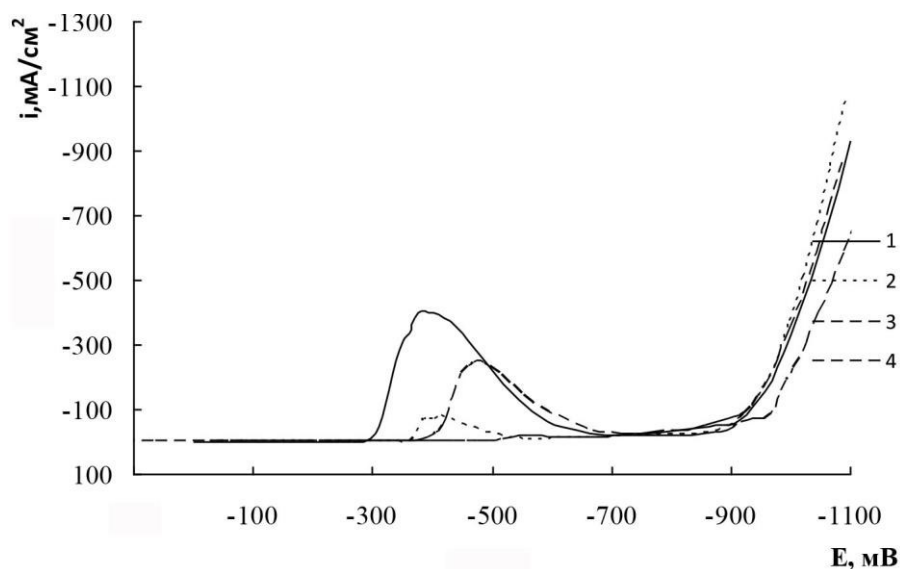


Рис. 1. Катодные потенциостатические кривые, снятые в хромовом электролите в присутствии ДНА-5Б при перемешивании. Концентрация ДНА-5Б, г/л: 1–0; 2–2,5; 3–5,0; 4–10

Как следует из рис. 1 добавка ДНА-5Б тормозит процесс $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$ ($E = -300 - -600$ мВ), усиливая торможение с повышением концентрации, о чем свидетельствуют уменьшение токов максимумов реакции и сдвиг кривых в область более отрицательных потенциалов. Однако влияние концентрации добавки на токи максимумов неоднозначно. Наибольший эффект проявляется при высокой и низкой концентрации ДНА-5Б. Сдвиг потенциалов начала подъема тока в область более отрицательных значений составляет 100–150 мВ. Согласно [13] на скорость реакции существенно влияют состав и структура первичной пленки, образующейся уже в момент погружения электрода в раствор и состоящей из оксидов железа и хрома (Cr(VI) и Cr(III)). Реакция протекает в режиме смешанной кинетики, а падение тока вызывают диффузионные ограничения в следствие блокирования поверхности формирующейся пленкой продуктов реакции [14].

При снятии кривых отмечено, что в присутствии ДНА-5Б в растворе сдвиг значений бестоковых потенциалов в область положительных значений на 200–300 мВ превышает таковой для раствора без добавок, что указывает на некоторое изменение свойств формирующихся первичных пленок. Наблюдаемое снижение скорости реакции при концентрации добавки 2,5 г/л, вероятно, обусловлено адсорбцией наноразмерной фракции частиц. Известно, что высокая адсорбционная способность наноалмазов возможна за счет присутствующих на поверхности частиц ДНА кислородосодержащих функциональных групп $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CHO}$, $=\text{CO}$ [2]. С увеличением концентрации добавки благодаря агрегации увеличивается доля частиц большего размера и, таким образом, усиливается блокирующее воздействие частиц, внедряющихся в формирующуюся пленку соединений Cr(III) . Кроме того, необходимо отметить возможное механическое воздействие добавки на поверхность электрода как абразивного материала. С увеличением концентрации добавки несколько повышается вязкость раствора и, следовательно, затрудняется доставка и отвод продуктов реакции. Согласно [2] с введением в раствор 5 г/л ДНА повышается кинематическая вязкость (при комнатной температуре – на 13%: с $1,244 \cdot 10^{-6}$ до $1,403 \cdot 10^{-6}$ м²/с). При осаждении металла взвешенные частицы ДНА взаимодействуют с растущей поверхностью покрытия вследствие электростатических, адсорбционных и молекулярных сил.

Влияние добавки на восстановление хромат-ионов до металла при потенциале -900 – -1100 мВ (рис. 1) выражено гораздо слабее по сравнению с Cr (VI) → Cr (III) и на КПК проявляется в смещении кривых в область более отрицательных значений потенциала – 40–70 мВ.

На основании анализа парциальных кривых оценивали влияние ДНА-5Б на кинетику реакции Cr (VI)→Cr (0). Скорость реакции, протекающей в растворах с ДНА-5Б,

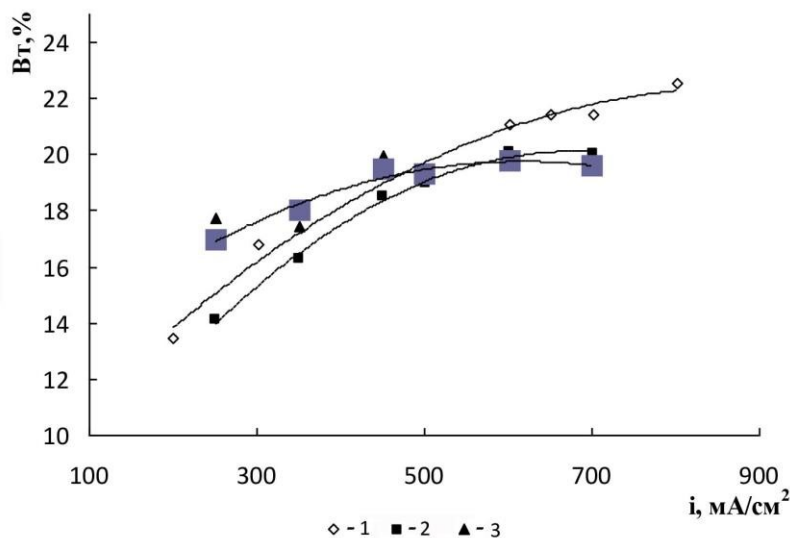


Рис. 2. Зависимость выхода по току хрома от плотности тока в электролитах: 1 – без добавок, 2 – ДНА-5Б, 3 – ДНА-ТАН. Концентрация добавок 5 г/л

добавок. При высокой плотности тока (500–700 мА/см²) обе добавки на 1,0–1,5% снижают ВТ по сравнению с чистым раствором. При низкой плотности тока (250 мА/см²) с введением добавки ДНА-ТАН увеличивается ВТ на 4% по сравнению с чистым электролитом, тогда как добавка ДНА-5Б не влияет на ВТ (рис. 2).

сопоставляли со скоростью реакции в чистом электролите и содержащем ДНА-ТАН. Концентрацию добавок выбирали 5 г/л, так как в этих условиях наиболее существенно изменялись физико-механических свойств хромовых покрытий.

Для расчета парциальной скорости восстановления хрома определили его выход по току в зависимости от его плотности в растворах, содержащих добавки (ДНА-ТАН и ДНА-5Б) и не содержащих добавок (рис. 2).

Отмечены некоторые различия в характере влияния

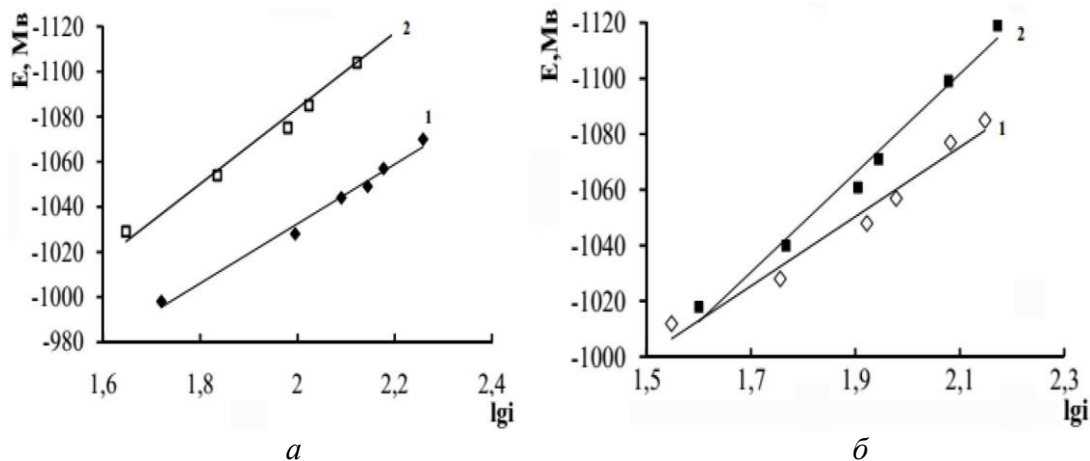


Рис. 3. Парциальные катодные поляризационные кривые хрома, снятые при перемешивании (1) и без перемешивания (2); электролиты: а – без добавок; б – с ДНА-5Б

Максимальный ВТ хрома в электролитах, содержащих добавки, достигает 20% при $i = 700 \text{ мА/см}^2$. Основная доля тока идет на выделение водорода. Газообразование в приэлектродном слое способствует повышению сопротивления электролита и большему вкладу омической составляющей в измеряемый потенциал. Для оценки влияния газонаполнения раствора на потенциала построили парциальные КПК, полученные при постоянном перемешивании чистого электролита, периодическом (через 4 мин) и кратковременном (30 с) электролита с ДНА-5Б (рис. 3). При выборе временных режимов основывались на том, что даже при интенсивном режиме осаждения ($700\text{--}1000 \text{ мА/см}^2$ и объемной плотности тока 20 А/л) долго удерживать суспензию во взвешенном состоянии не удастся. Седиментация осадка заканчивается через 3–4 мин. Данные рис.3, показывают, что в исследованных условиях зависимость потенциала от логарифма плотности тока имеет линейный характер.

В связи с изложенным можно утверждать, что скорость восстановления $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(0)}$ лимитируется электрохимическим актом. В обоих случаях при перемешивании электролита осаждение хрома происходит при более положительных потенциалах, нежели в покоящемся электролите. В чистом растворе сдвиг потенциала составляет 20–50 мВ, в присутствии ДНА-5Б – ~30 мВ при высокой плотности тока. Согласно данным рис. 3 значение $b = \partial E / \partial \lg i$ в уравнении Тафеля составляет в среднем 0,12–0,13 В для процесса с перемешиванием и 0,17–0,18 В в перемешиваемых электролитах. Наблюдаемые различия могут обуславливаться различиями гидродинамических условий проведения процесса.

Вероятно установленный эффект влияния перемешивания может быть причиной слабовыраженного влияния добавок на поляризацию при снятии суммарных КПК за счет неточности измерения потенциалов электрода в растворах хромирования. В этой связи влияние концентрации добавки ДНА-5Б (рис. 4) и сопоставление влияния добавок ДНА-5Б и ДНА-ТАН (рис. 5) на кинетику осаждения хрома исследовали в условиях перемешивания электролита.

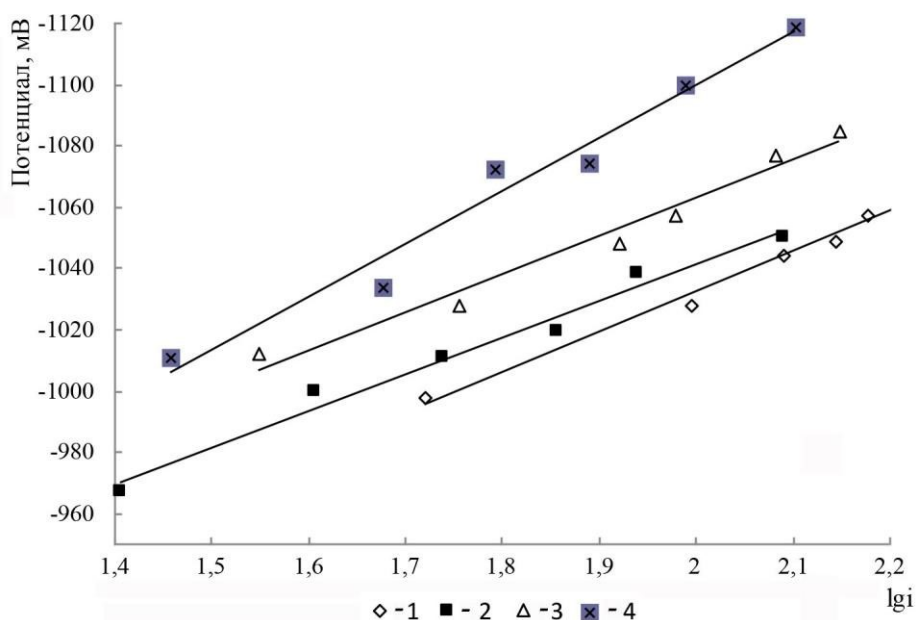


Рис. 4. Парциальные катодные поляризационные кривые хрома, снятые в растворах с концентрацией ДНА-5Б, г/л: 1 – 0; 2 – 2,5; 3 – 5,0; 4 – 10,0

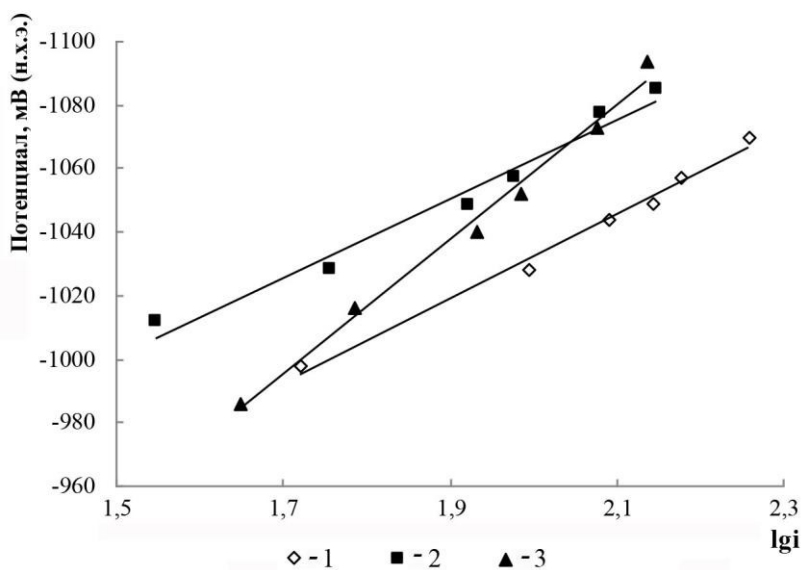
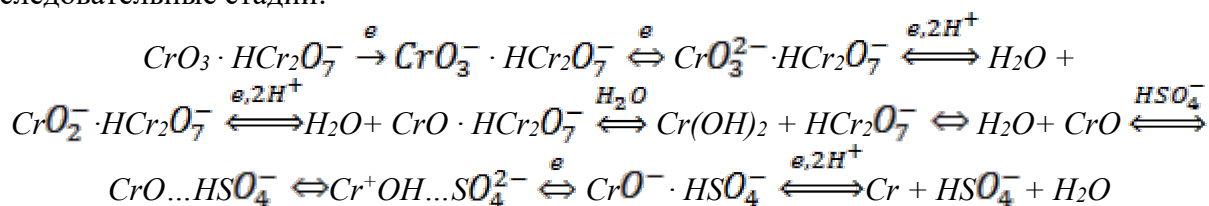


Рис. 5. Проверка применимости уравнения Тафеля для осаждения хрома при перемешивании электролитов: 1 – без добавок, 2 – ДНА-5Б, 3 – ДНА-ТАН; концентрация добавок – 5 г/л

Как как следует из данных рис. 4, при увеличении концентрации ДНА-5Б парциальные КПК хрома сдвигаются в область более отрицательных значений потенциала и увеличения угла наклона тафелевских прямых (на 50 мВ при концентрации 10 г/л ДНА-5Б по сравнению с чистым раствором). Значения коэффициента $b = \partial E / \partial \lg i$ для исследованных концентраций добавки составили, мВ: 132; 118; 125; 173. Увеличение угла наклона прямых, вероятно, связано с усилением блокировки поверхности электрода частицами добавки, а также снижением удельной электрической проводимости электролита с увеличением концентрации добавки (при концентрациях ДНА-5Б, г/л: 0; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 удельная электрическая проводимость составляла соответственно, См/см: 0,668; 0,661; 0,654; 0,635; 0,610).

Все полученные зависимости имеют линейный характер, что свидетельствует о протекании реакции с электрохимическим контролем, когда замедленной стадией является перенос электрона. Угловым коэффициентом « b » зависимости $E - \lg i$ в растворе без добавок и с добавкой ДНА-5Б (соответственно 132 и 125 мВ) близок к 120 мВ, что свидетельствует о замедленной стадии присоединения первого электрона ($\alpha = 0,5$) (рис. 5). В растворе с добавкой ДНА-5Б прямая $E - \lg i$ сдвинута в область более отрицательных потенциалов на ~35 мВ, что свидетельствует о затруднении процесса, вероятно, вследствие встраивания добавки в пленку и включения в увеличивающийся осадок. Значительно больший угол наклона прямой $E - \lg i$ характерен для добавки ДНА-ТАН: $b = -212$ мВ. При низкой плотности тока присутствие добавки ДНА-ТАН облегчает процесс, а при высокой сравнимо с влиянием ДНА-5Б. Полученные значения коэффициента b в растворах без добавок согласуются с результатами, приведенными в [10–12, 15]. В [10–12] на основе определения основных кинетических параметров (коэффициента переноса и порядков реакции по CrO_3 и H_2SO_4) предположили, что формирующаяся при осаждении хрома пленка не является определяющим фактором кинетики реакции. Данные, полученные при температуре 20 °С на электроде из хрома, интерпретированы на основе схемы механизма, предложенного в [15]. Согласно [15] в основном процессе предполагается участие аниона, содержащего три иона хрома $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^-$. Из них электроактивен только один ион хрома, остальные два не принимают электроны. Замедленной стадией, лимитирующей весь процесс, является стадия $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^- + e$

→ $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^{2-}$. Полная схема процесса, предложенная в [15], включает следующие последовательные стадии:



По мнению авторов [10–12], в реакциях полного и неполного восстановления хромат-ионов, протекающих независимо, параллельно принимают участие различные анионы: анион $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ – в восстановлении до металла, анион HCrO_4^- – в неполном восстановлении хромовой кислоты до Cr(III). Быстрые электрохимические стадии, приведенные в схеме процесса [15], ответственны за формирование катодной пленки на поверхности электрода.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что в присутствии добавок ДНА-5Б и ДНА-ТАН в электролите реакция восстановления хрома протекает с большим перенапряжением по сравнению с чистым раствором. Известно, что электрохимическая кристаллизация металлов во многом определяется кинетическими характеристиками процесса (током обмена реакции, перенапряжением и механизмом реакции), обуславливая структуру и, следовательно, физико-химические свойства осаждаемого металла. При повышении перенапряжения реакции осаждается более мелкокристаллический осадок [16]. Этот факт для хромовых покрытий, полученных осаждением в электролитах с ДНА-5Б, подтверждают результаты исследования поверхности покрытий с ДНА-5Б, проведенного методом сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопа SUPPA-55VP-25-78 (Zeiss) (рис. 6).

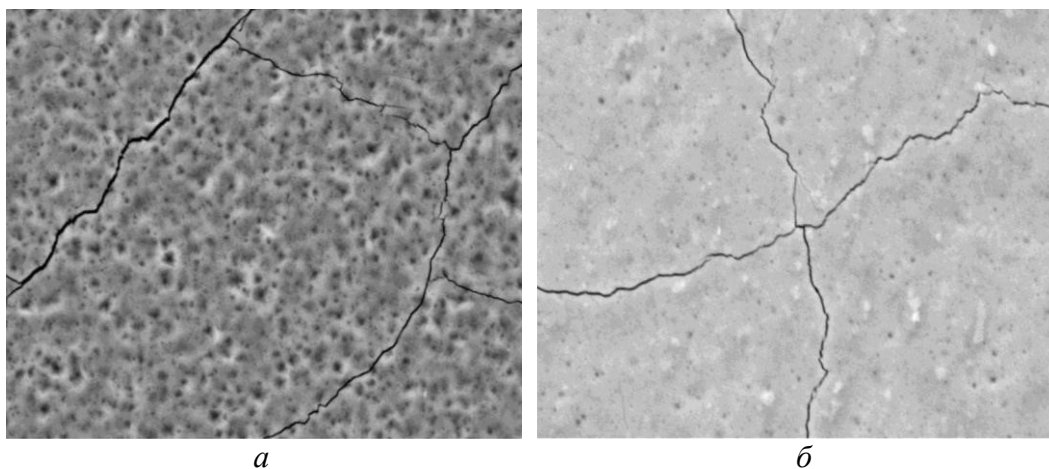


Рис. 6. SEM-изображения поверхности хромовых покрытий, осажденных в электролитах: а – без добавок; б – с ДНА-5Б (2,5 г/л); увеличение $\times 6000$

В присутствии добавок осаждаются более блестящие, гладкие, равномерные покрытия, исчезает подгар на краях электрода, особенно характерный при большой плотности тока в чистых растворах. При изменении структуры осадков микротвердость хромовых покрытий повышается с 855 кгс/мм² для чистого хрома до 1300 кгс/мм² для хрома с включениями наноалмазных частиц ДНА-5Б.

Выводы

Результаты исследования показали, что в присутствии добавок ДНА-5Б и ДНА-ТАН в электролите реакция восстановления хрома протекает в области более отрицательных потенциалов по сравнению с чистым раствором. Сдвиг катодных кривых увеличивается с ростом концентрации добавок.

Парциальные кривые восстановления хрома в электролитах с ДНА-5Б, построенные в тафелевских координатах $E-I_{gi}$, линейны. Угловой коэффициент зависимости близок к 120 мВ и несколько увеличивается с ростом концентрации ДНА-5Б. Замедленной стадией процесса является присоединение первого электрона.

При введении добавок в электролит механизма процесса не изменяется. В присутствии добавки детонационных наноалмазов, допированных бором, осаждаются гладкие, равномерные покрытия с микротвердостью до 1300 кг/мм².

Настоящая работа выполнена при полной финансовой поддержке Соглашения о предоставлении субсидии от 05 июня 2014 г. № 14.579.21.0001.ФЦП РФ.

Методом зняття парціальних поляризаційних кривих вивчено кінетику осадження хрому у стандартному електроліті хромування у присутності модифікованих бором детонаційних алмазів (ДНА-5Б) при температурі 55 °С при перемішуванні електроліту. Показано, що за концентрації 2,5–10,0 г/л добавки ДНА-5Б відбувається гальмування реакції $Cr(VI) \rightarrow Cr(III)$ і зсув поляризаційних кривих реакції $Cr(VI) \rightarrow Cr(0)$ в область від'ємних значень потенціалів при збереженні лінійності залежності потенціалу від логарифма щільності струму з кутовим коефіцієнтом тафелевських прямих «b» ~120 мВ. Із введенням ДНА-5Б механізм осадження хрому не змінюється. Зі збільшенням поляризації при осадженні хрому в електролітах з ДНА-5Б змінюється структура і фізико-механічних властивостей осадів хрому.

Ключові слова: хромування, кінетика, парціальна крива, модифікований детонаційний наноалмаз, структура.

CHROMIUM PLATING IN THE PRESENCE OF MODIFIED DETONATION NANODIAMONDS

The method of obtaining the partial polarization curves of the kinetics of deposition of chromium in the standard chromium plating electrolyte in the presence of modified boron detonation diamonds (DND-5B) at a temperature of 55 °C under the conditions of electrolyte circulation was used. It is shown that concentrations in the range of 2.5–10.0 g / L Additive DND 5B causes stopping of the reaction $Cr(VI) \rightarrow Cr(III)$ and the shift of the polarization curves of the reaction $Cr(VI) \rightarrow Cr(0)$ to the negative potential values, saving linearity of the dependence of the potential on the logarithm of the current density with the Tafel slope «b», close to 120 mV. The addition of DNA-5B does not change the mechanism of deposition of chromium. Increased polarization during deposition of chromium from electrolyte DND-5B causes the change in the structure and physico-mechanical properties of the chromium precipitation.

Key words: chromium plating, kinetics, partial curve, modified detonation nanodiamond, structure.

Литература

1. Долматов В. Ю. Современная промышленная технология получения детонационных наноалмазов // Сверхтвердые материалы. – 2006. – № 3. – С. 10–21.
2. Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. – СПб: НПО «Профессионал», 2011. – 536 с.
3. Буркат Г. К., Долматов В. Ю., Osawa E., Орлова Е. А. Исследование свойств хром-алмазных покрытий на основе детонационных наноалмазов различных производителей // Сверхтвердые материалы. – 2010. – № 2. – С. 43–59.

4. Ващенко С. В., Соловьева З. А. Электроосаждение износостойких хромовых покрытий из электролитов с ультрадисперсными алмазными порошками // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1992. –1. – № 5–6. – С. 45–48.
5. Получение износостойких хромовых покрытий с применением наноалмазов различной природы / В. Ю. Долматов, Т. Фуджимура, Г. К. Буркат и др. // Порошковая металлургия. – 2003. – № 11–12. – С. 587–591.
6. Тихонов К. И., Буркат Г. К., Долматов В. Ю., Орлова Е. А. Использование алмазной шихты в процессе хромирования // Журн. Прикл. Химии. – 2007. – № 7. – С. 1112–1116.
7. Ваграмян А. Т., Усачев Д. Н. Вопросы теории хромирования // Изв. АН СССР. – Вильнюс: Госполитнаукиздат, 1959. – № 7. – С. 194.
8. Шлугер М. А., Казаков В. А. Микроисследование катодного процесса при электроосаждении хрома // Журн. Прикл. Химии. – 1960. – Т33. – № 3. – С. 644–651.
9. Ваграмян А. Т., Соловьева З. А. Электроосаждение металлов и сплавов // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Электрохимия. – 1966. – № 1. – С. 166–208.
10. Ефимов Е. А. О механизме электроосаждения хрома из стандартного электролита хромирования // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1992. –1. – №1–2. – С. 14–15.
11. Ефимов Е. А. О механизме электроосаждения хрома из стандартного электролита хромирования // Электрохимия. – 1996. –32. – № 6. – С. 776–777.
12. Ефимов Е. А., Ток Л. Д. Кинетические параметры реакции электровосстановления хромовой кислоты до металлического хрома // Электрохимия. – 1991. –27. – № 1. – С. 111–113.
13. Исследование переходного слоя железо-хром при электролитическом нанесении хромовых покрытий / Ю. Д. Кудрявцев, Д. П. Симченко, А. Г. Пилипенко и др. // Электрохимия. – 1974. –10. – № 3. – С. 395–397.
14. Ефимов Е. А., Ток Л. Д., Твердынина Т. Б. Механизм восстановления аниона хромовой кислоты до трехвалентных ионов хрома // Электрохимия. – 1989. –25. – № 10. – С. 1398–1401.
15. Houre J. P. On the mechanism of chromium electrodeposition // J. Electrochem. Soc. – 1979. –126. – N 2. – P. 190–199.
16. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. – М.: Янус-К, 1997. – 384 с.

Поступила 04.05.16