

ЛИТЕРАТУРА

1. З.М. Шуленина, В.В. Багров, А.В. Десятов, В.А. Колесников. Вода техногенная: проблемы, технологии, ресурсная ценность. // Москва: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. 401с.
2. Харламова Т.В., Колесников А.В., Бродский В.А., Кондратьева Е.С. Перспективные электрохимические процессы в технологиях очистки сточных вод, Обзор. 1 часть// Гальванотехника и обработка поверхности, №1, 2013, Т.21. С.54-61.
3. В.А. Бродский, М.С. Гречина, В.А. Колесников, В.И. Ильин. Влияние дисперсных характеристик труднорастворимых соединений никеля на эффективность их извлечения из сточных вод предприятий цветной металлургии // Чистая вода: проблемы и решения, 2011. – № 3-4. С. 54–57.
4. Харламова Т.А., Колесников А.В., Синос О.В., Алафердов А.Ф., Семенов Ю.В., Жуков В.Ю. Перспективные электрохимические процессы в технологиях обезвреживания сточных вод. Ч.III. Электрокоагуляция. Гальванотехника и обработка поверхности. №2 2015г. Т. XXIII. С. 47-58.
5. Колесников А.В., Кузнецов В.В., Колесников В.А., Капустин Ю.И. Роль поверхностно-активных веществ в электрофлотационном процессе извлечения гидроксидов и фосфатов меди, никеля и цинка // Теоретические основы химической. – 2015. – Т.49. – Вып. 1. – С.3.

УДК 621.357.7

Е.В. Железнов, В.В. Кузнецов
(РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ)

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ХРОМОВЫЕ ПОКРЫТИЯ С УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ $VN_{\text{вюрц}}$ и WS , ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ $Cr(VI)$

Осаждение композиционных покрытий (КЭП)– перспективное направление современной гальванотехники. Значение композиционных покрытий для современных технологий состоит в том, что они обладают улучшенными физико-механическими характеристиками (микротвердостью, износостойкостью и т. д.) по сравнению с покрытиями индивидуальными металлами. В этой связи представляет значительный интерес получение композиционных хромовых покрытий, содержащих частицы дисперсной фазы различной природы. К сожалению, широко разрабатываемые в настоящее время электролиты на основе менее токсичных соединений $Cr(III)$ не всегда подходят для

этой цели. В частности, износостойкость и микротвердость таких КЭП не всегда удовлетворяют требованиям, предъявляемым к покрытиям, эксплуатируемым в условиях значительных механических нагрузок. Это заставляет обратиться к технологии нанесения хромовых КЭП из электролитов на основе хромового ангидрида.

Получение КЭП из растворов на основе соединений Cr(VI), имеет ряд особенностей. Прежде всего, высокие окислительные свойства растворов хромового ангидрида сильно ограничивают выбор возможных материалов дисперсной фазы. Например, различные перспективные углеродные материалы, широко используемые в современных электрохимических технологиях, неустойчивы и быстро окисляются до газообразных продуктов. Кроме того, даже на поверхности таких дисперсных фаз, как TiC и WC в результате протекания окислительно-восстановительной реакции образуется тонкий оксидный слой, обнаруживаемый визуально по изменению цвета ультрадисперсных частиц. Все это сильно ограничивает возможный выбор частиц дисперсной фазы.

Учитывая сложность процессов, происходящих при образовании КЭП, и нерешенность ряда теоретических вопросов, связанных с механизмом их формирования, в работе были исследованы две дисперсные фазы: неэлектропроводная – BN в модификации вюрцита и электропроводная – WC. Представляло интерес проследить, каким образом природа дисперсной фазы влияет на ее количество в составе образующихся композиционных покрытий и на их физико-механические свойства (на примере микротвердости).

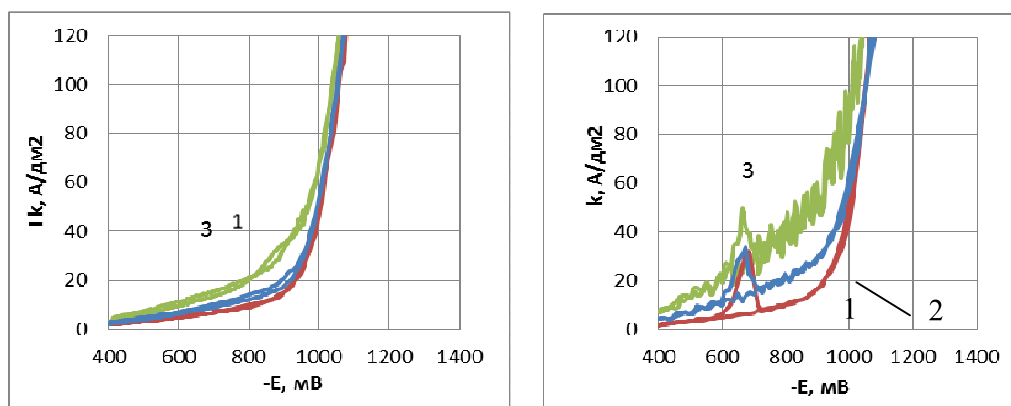
Согласно современным представлениям, механизм электрокристаллизации хрома из растворов Cr(VI) предполагает образование на поверхности катода пленки, состоящей из продуктов неполного восстановления Cr(VI) и аниона-активатора (SO_4^{2-} , SiF_6^{2-}); толщина такой пленки согласно модельным расчетам составляет несколько микрометров. Очевидно, что включение ультрадисперсных частиц с различной проводимостью в состав такой пленки будет по-разному влиять на процесс электроосаждения хрома, а, следовательно, и на свойства образующихся покрытий.

Электроосаждение композиционных покрытий производили из раствора, содержащего (г/л): CrO_3 – 250, H_2SO_4 – 2.5. Дисперсные фазы вводили в концентрации 5 г/л. Частицы поддерживали во взвешенном состоянии путем перемешивания магнитной мешалкой.

Поляризационные измерения проводили с помощью цифровых потенциостатов ElinsP30S. Потенциал задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. Исследования проводили с помощью платинового микроэлектрода ($S = 0.285 \text{ мм}^2$), на

поверхность которого предварительно осаждали слой хрома (~2,5 мкм). Для исследования физико-механических свойств композиционных покрытий их наносили в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.40–0.70 А/см², температуре 55±1°С на поверхность полированных стальных образцов ($R_z = 0.06$ мкм, $R_a = 0.01$ мкм).

В растворе, не содержащем частиц дисперсной фазы на первом прямом скане циклических вольтамперограмм, записанным с высокой v , заметен пик при $E \approx -0.7$ В, вызванный протеканием реакции неполного восстановления Cr(VI) (рис. 1а, кривая 1). Уменьшение токов при дальнейшем смещении потенциала в область более отрицательных значений вызвано образованием приэлектродной пленки, ингибирующей катодные реакции. Важно, что на обратном скане ЦВА максимум тока отсутствует, что вызвано уже достаточно прочно сформировавшейся пленкой; указанный максимум не проявляется и на последующих сканах циклической вольтамперограммы. Электроосаждение хрома начинается при потенциалах отрицательнее -0.85 В, чему соответствует перегиб на вольтамперных кривых.



а

б

Рисунок 1 - Циклические вольтамперограммы, полученные:

- 1) В стандартном электролите хромирования;
- 2) Электролите с добавлением BN; 3) Электролите с добавлением WC при скорости развертки потенциала: а) 10 мВ/с; б) 250 мВ/с

Введение в состав электролита хромирования неэлектропроводной дисперсной фазы (BN) приводит к уменьшению катодных токов как при потенциалах неполного восстановления соединений Cr(VI), так и при потенциалах осаждения металлического хрома (рис. 1а, кривая 2). По-видимому, снижение катодных токов вызвано частичным экранированием части рабочей поверхности электрода частицами нитрида бора. Не исключено, что частицы BN, включаясь в состав прикатодной пленки, увеличивают ее сопротивление, что также приводит к уменьшению токов, наблюдаемых на циклических вольтамперограммах. Отмеченный эффект наблюдался в широком интервале

скоростей развертки потенциала. Интересно отметить, что на кривых с малой скоростью развертки (10 мВ/с), записанных в растворе, содержащем фазу частиц нитрида бора, наблюдается пик активации на обратном ходе ЦВА ($E \approx 0.58$ В, рис. 1б, кривая 2), что косвенно свидетельствует о дестабилизации катодной пленки в присутствии BN.

В присутствии достаточно электропроводной фазы карбида вольфрама снижения катодных токов не было обнаружено как в области потенциалов неполного восстановления Cr(VI), так и в области осаждения хрома: наблюдалось даже небольшое увеличение величин i . Следовательно, в присутствии электропроводных частиц WC катодные реакции протекают и на этих частицах.

В присутствии фазы неэлектропроводного BN, в потенциостатических условиях происходит падение тока, что также соответствует предположению об экранировании частицами нитрида бора рабочей поверхности электрода (рис. 2, кривая 2). В то же время при введении в электролит электропроводного карбида вольфрама такого явления не наблюдается: токи, фиксируемые в потенциостатических условиях, даже немного больше по сравнению со стандартным электролитом (рис. 2, кривые 1 и 3).

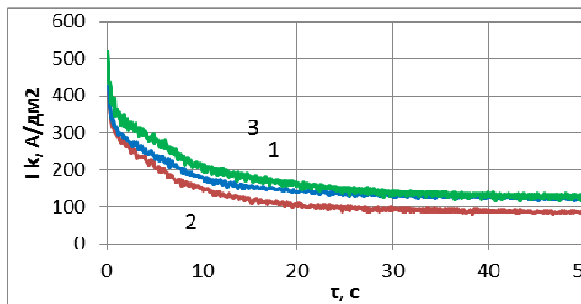


Рисунок 2 - Зависимость скорости падения потенциала от времени электролиза в потенциостатическом режиме для: 1) Стандартного электролита хромирования; 2) Электролита с добавлением BN; 3) Электролита с добавлением WC

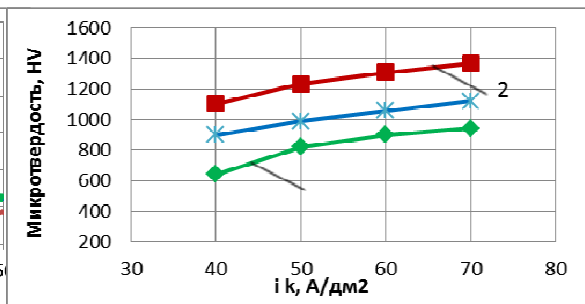


Рисунок 3 - Зависимость микротвердости от плотности тока для: 1) Стандартного электролита хромирования; 2) Электролита с добавлением BN; 3) Электролита с добавлением WC

Частицы нитрида бора, по всей видимости, включаются в образующееся покрытие путем механического захвата растущим осадком, их количество относительно невелико (~ 0.5 % масс.). Однако микротвердость покрытий выше по сравнению с осадками, полученными из стандартного электролита хромирования (рис.3). При введении электропроводной фазы микротвердость покрытий снижается, что может быть обусловлено протеканием на поверхности частиц при их контакте электрохимических реакций, что приводит к увеличению истинной площади поверхности катода, при этом плотность тока в расчете на $S_{ист}$ снижается.