УДК 621.357.7

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КЛАСТЕРНЫХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ТРЁХВАЛЕНТНОГО ХРОМА

© 2011 Р.К. Салахова, В.В. Семёнычев

Ульяновский научно-технологический центр Всероссийского института авиационных материалов

Поступила в редакцию 12.05.2011

Методом рентгеноструктурного фазового анализа исследована структура и фазовое строение «трёхвалентных» и стандартных хромовых покрытий. Представлены результаты определения химического состава покрытий Cr(III) методом рентгеновской фотоэлектронной и Оже-спектроскопии. Методом сканирующей растровой микроскопии изучена морфология «трёхвалентных» хромовых покрытий, сформированных в электролитах с добавками наноразмерных частиц оксида алюминия и солей легирующих элементов (Mo, V).

Ключевые слова: рентгеноструктурный фазовый анализ, хромовое покрытие, электролит, наноразмерные частицы.

Известно, что хромирование является одним из самых распространенных и востребованных процессов в гальванике, что связано с такими уникальными свойствами хрома, как высокая твёрдость, повышенное сопротивление износу, химическая стойкость, гидрофобность и жароустойчивость [1, 2]. Вместе с тем известно и то, что процесс традиционного хромирования на основе хромовой кислоты, относится к высшему классу экологической опасности, т.к. в качестве основного компонента используются высокотоксичные, обладающие канцерогенными и мутагенными свойствами соединения шестивалентного хрома, так называемые «промышленные яды». В связи с ужесточением природоохранного законодательства и повышения требований к охране труда назрела острая необходимость замены опасных для окружающей среды стандартных ванн хромирования на безопасные электролиты на основе солей трёхвалентного хрома. Повсеместный переход на альтернативную технологию «трёхвалентного» хромирования определяется только сроком введения в России полного запрета на использование в гальваническом производстве соединений шестивалентного хрома.

Свойства и структура электролитического хрома, полученного в традиционных ваннах хромирования на основе шестивалентного хрома, к настоящему времени детально и всесторонне исследованы. В многочисленных монографиях и публикациях [3,4] описана зависимость свойств покрытий Cr(VI) от состава электролита и условий электролиза. Обобщенные и систематизированные данные исследования свойств «трёхвалентного» хромового покрытия отсутствуют, что связано с несовершенством существующих на данный момент технологий «трёхвалентного» хромирования.

В настоящее время в ВИАМ разработана технология хромирования в электролитах, содержащих трёхвалентные соли хрома, наноразмерные частицы оксидов металлов и соли легирующих элементов молибдена и ванадия. Данный технологический процесс хромирования позволяет не только снизить класс экологической опасности производства, но и получать покрытия с уровнем свойств, не уступающих, а по отдельным показателям и превышающих характеристики стандартного хромового покрытия.

Для осаждения кластерных «трёхвалентных» покрытий в качестве базового электролита использовали оксалатно-сульфатный электролит с добавками наноразмерных частиц оксида алюминия и двуокиси циркония, фотографии наночастиц представлены на рис. 1. Характеристики наноразмерных частиц Al₂O₂ и ZrO₂ приведены в табл. 1. Следует особое внимание обратить на дисперсность наночастиц (35-40 нм) и их удельную площадь поверхности (32-37 м²/г), так как именно эти характеристики определяют их адсорбционную способность. Электролиз вели без разделения анодного и катодного пространств с использованием платинированных титановых анодов. Хромовое покрытие осаждали на образцы из конструкционной стали 30ХГСА.

Необходимо отметить, что свойства электролитических осадков и функциональное назначение гальванических покрытий определяются

Салахова Розалия Кабировна, кандидат технических наук, начальник сектора. E-mail: lab2viam@mail.ru. Семёнычев Валентин Владимирович, кандидат технических наук, начальник лаборатории.

Характеристики	Al_2O_3	ZrO_{2}
наноразмерных частиц	(а-форма, корунд)	2
Форма частиц	сферическая	сферическая
Размер частиц, нм	5 - 100	5 - 100
Среднее значение дисперсности, нм	40	35
Удельная площадь поверхности, м ² /г	32	37

Таблица 1. Характеристики наночастиц оксидов металлов





Рис. 1. Наноразмерные частицы оксидов металлов а – оксид алюминия; б – двуокись циркония

как природой осаждаемого металла, так и структурой формирующихся покрытий.

Морфологию покрытий, полученных в оксалатно-сульфатном электролите хромирования, исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. На рис. 2 представлены фотографии поверхности покрытий Cr(III) толщиной 15-20 мкм, полученные на растровом электронном микроскопе LEO 100 в режиме вторичных электронов.

Установлено, что введение в трёхвалентный электролит наноразмерных частиц оксида алюминия оказывает влияние не только на механизм электроосаждения хрома, но и на топографию формируемых покрытий. Как видно из фотоснимков, заметно уменьшается количество глобулярных образований, поверхность покрытий становится более гладкой и наблюдается переход к росту компактных однородных осадков. Это в конечном итоге приводит к улучшению физико-механических свойств покрытий Cr (III).

Легирование «трёхвалентного» хромового покрытия Мо и V также изменяет морфологию поверхности: трещиноватость осадков снижается в 7-10 раз, изменяется характер распространения трещин и их размеры (рис. 3) [5].

Структуру и фазовое строение кластерных покрытий Cr(III) и стандартных покрытий Cr(VI) исследовали методом рентгеноструктурного фазового анализа на дифрактометре D\MAX-2500 фирмы «RIGAKU» с монохроматическим Cu K α -излучением. На рис. 4; 5 представлены дифрактог-



а



Рис. 2. Морфология поверхности «трёхвалентных» хромовых покрытий, х700: а – оксалатно-сульфатный электролит хромирования без наночастиц; б – оксалатно-сульфатный электролит хромирования с наночастицами Al₂O₃



Рис. 3. Морфология хромовых покрытий, х800: а – электролит $Cr^{3+} + ZrO_2$; б – электролит $Cr^{3+} + ZrO_2 + Mo + V$



раммы хромовых покрытий толщиной 45-50 мкм, осаждённых на образцы из стали 30ХГСА.

На рентгенограмме стандартного хромового покрытия имеются типичные для кристаллического хрома дифракционные рефлексы в области (110), (200), (211). Фаза чистого хрома с объёмно-центрированной кубической решёткой (ОЦК), имеющей период а = 2,88 А текстурирована по плоскости (211). Дифрактограмма трёхвалентного хромового покрытия характеризуется наличием широких гало в рентгеновских рефлексах (110) и (211). Уширенный максимум рефлекса в области (110) свидетельствует об аморфной структуре хромового покрытия, текстурированного по плоскости (110). Рентгеноструктурным анализом с использованием дифрактометра ДРОН-2,0 и JDX-10А установлено, что параметры атомной решетки хрома (III) отклоняются от эталонных (хром с ОЦК-структурой) в сторону увеличения, что можно связать с формированием металлических стёкол или нанокристаллических структур, имеющих нарушенную решётку, в которой сохраняются упорядоченные структуры только в первой координационной сфере. Однако следует констатировать тот факт, что введение в электролит наноразмерных частиц оксидов металлов приводит к увеличению размера областей когерентно рассеивающих рентгеновские лучи, т.е. не имеющих нарушений в построении кристаллической решетки.

Аморфное состояние осадков хрома (III) было подтверждено также результатами исследований Кикучи-линий, появляющихся при дифракции обратнорассеянных электронов. В выбранной области не было зарегистрировано ни одной дифракционной картины, которую можно отнести к пространственной группе, отвечающей эталонной для хрома ОЦК решетке, что может служить косвенным доказательством аморфной структуры покрытий Cr(III).



Микроструктуру покрытий Cr(III) исследовали также методом растровой электронной спектроскопии (РЭМ) на микроскопе Supra 55VP в режиме вторичных и отражённых электронов. Полученные снимки свидетельствуют о наличии нанокристаллических структур хрома в аморфной матрице (рис. 6).

Для проведения количественного химического и элементного анализа покрытий на основе трёхвалентных соединений хрома использовали комплекс современных микроскопических методов исследований. Атомный состав и химическое состояние элементов (характер химических связей) в осадках хрома (III) исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной и Ожеспектроскопии (РФЭС) на спектрометре EscaLab – MKII. Были сняты спектры фотоэлектронов в области линии Cr 2p от хромовых покрытий, осаждённых в оксалатно-сульфатных электролитах в присутствии наноразмерных частиц оксида алюминия и без добавок Al_2O_3 в диапазоне толщин 5-20 мкм (рис. 7). Для идентификации спектральных линий использовали эталоны чистых элементов хрома и его соединений. На всех спектрах выявляются компоненты, относящиеся к металлическому хрому ($E_{cb} - 574,4$ эB) и высокоэнергетические линии в области $E_{cb} - 577,9-579$ эB, которые относятся к составу из смеси оксида Cr_2O_3 и гидроксида хрома $Cr(OH)_3 \cdot H_2O$. В осадках, и особенно, на поверхности фиксируется значительное количество гидросульфатов.

Типичные спектры рентгеновского излучения покрытий Cr(III) наряду с линиями хрома





Рис. 6. Структура покрытий Cr(III), х10000: а – аморфная матрица; б – нанокристаллы хрома





(Cr 2p) содержат линии углерода (C 1S) и кислорода (O 1S). Идентификация спектральных линий по калиброванным спектрам эталонных веществ позволила сделать вывод о том, что в глубинных слоях покрытий углерод находится не только в свободном состоянии (6,5-7,0 мас. %), но и в виде карбидной фазы типа $Cr_{23}C_6$ (3,5-4,0 мас. %). Т.е. при электроосаждении хрома происходит одновременное восстановление оксалатов с образованием карбидов.

Для ответа на вопрос, содержатся ли наночастицы Al₂O₃ в хромовом покрытии, осаждённом в электролите с добавками этих частиц, были проведены исследования по длительному накоплению сигнала в регионе линии Al 2p. Рентгеноэлектронные линии в этом регионе энергий представлены на рис. 8. Как видно из рисунка, в области энергий связи, характерных для фотоэлектронов остовного уровня Al 2p (65-80 эB) сигнал не регистрируется. На спектрограммах наблюдается высокий шумовой фон без заметных линий, превышающих фоновый уровень. Это свидетельствует об отсутствии в покрытиях наночастиц Al₂O₃ в пределах чувствительности метода (0,2 ат. %). Причём, установлено, что концентрация наночастиц и режимы осаждения не влияют на внедрение частиц в покрытие.

Дополнительно химический состав покрытия Cr(III) определяли методом микрорентгеноспектрального анализа (MPCA) на аппарате «JCMA-733». Установлено, что в осадках металлический хром (аморфная матрица) составляет от 80 до 90 мас. % в зависимости от глубины исследуемых слоёв, методом качественного MPCA в хромовых покрытиях обнаружены углерод, карбиды и кислород. Эти данные полностью согласуются с результатами РФЭС.

Процентное содержание молибдена и ванадия в хромовых покрытиях, осаждённых в оксалатносульфатном электролите, содержащем наноразмерные частицы оксида циркония (7,5 г/л) и добавки молибдата натрия (7,5 г/л) и ванадата натрия (2 г/л), определяли различными методами. Это связано с тем, что согласно литературным источникам [6] результаты измерений содержания молибдена и ванадия, определённые разными методами, не коррелируют между собой и могут значительно отличаться. С целью получения объективной информации по содержанию легирующих элементов в хромовом покрытии оценку концентрации Мо и V проводили используя следующие методы:

- атомно-эмиссионный;
- сканирующей электронной спектроскопии;
- оптико-эмиссионный;
- рентгенофлуоресцентный.

Анализ результатов, приведённых в табл. 2, позволяет утверждать, что молибден и ванадий, добавляемые в ванну хромирования в виде молибдата и ванадата натрия, входят в состав хромового покрытия. Содержание молибдена, определенное различными методами, составляет от 0,02 до 0,2 %, а содержание ванадия от 0,01 до 0,05 %. Следует отметить, что рентгенофлуоресцентным методом определить ванадий на фоне хрома невозможно из-за наложения спектров.

выводы

1. Методом рентгеноструктурного фазового анализа установлено, что хромовые покрытия, осаждаемые в электролитах на основе солей трёхвалентного хрома, имеют аморфную структуру, т.е. представляют собой, так называемые металлические стёкла или нанокристаллические системы.

2. Методом РФЭС и Оже-спектроскопии установлено, что наноразмерные частицы оксидов металлов, содержащиеся в оксалатно-сульфатном



Рис. 8. Рентгеновский фотоэлектронный спектр в области линии Al 2p, снятый на максимальной чувствительности спектрометра от хромового покрытия толщиной 15-20 мкм, осаждённого в оксалатно-сульфатном электролите в присутствии наноразмерных частиц Al₂O₃(7,5 г/л)

№	Метод определения	Содержание легирующих элементов, %	
1	Атомно-эмиссионный (спектрометр Spectroflame Module-S)	0,06	0,01
2	Сканирующая электронная микроскопия (микроскоп Supra 55VP)	0,02-0,2	0,03
3	Оптико-эмиссионный (спектрометр PMI – MASTER ASR)	0,07-0,09	0,03-0,05
4	Рентгенофлуоресцентный (спектрометр «ИНОВЕКС»)	0,05	не обнаружено

Таблица 2. Методы определения молибдена и ванадия в покрытиях Cr (III)

электролите, не внедряются в матрицу покрытия, но их присутствие в электролите приводит к изменению морфологии покрытия и повышению его физико-механических характеристик.

3. Введение в электролит хромирования молибдата и ванадата натрия приводит к легированию хромовых покрытий молибденом и ванадием.

СПИСОКЛИТЕРАТУРЫ

- Молчанов В.Ф. Эффективность и качество хромирования деталей. Киев: Техника, 1979. С. 109.
- 2. *Молчанов В.Ф.* Восстановление и упрочнение деталей автомобилей хромированием. М.: Транспорт, 1981. С. 174.

- Ващенко С.В., Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. О некоторых физико-механических свойствах хромовых покрытий, полученных из хромовокислых электролитов с органическими добавками // Гальванотехника и обработка поверхности. 2000. Т. 8. №3. С. 25-28.
- Шлугер М.А., Ток Л.Д. Новые электролиты для покрытий хромом и его сплавами // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. 1988. Вып. 33. №3. С.297.
- Салахова Р.К. Легирование "трёхвалентных" хромовых покрытий молибденом и ванадием как способ повышения функциональных характеристик покрытий Сг (III) // Известия Самарского научного центра. 2009. Т. 11. № 3(2). С. 387-391.
- 6. *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.

STRUCTURE, PHASE AND CHEMICAL COMPOSITION OF THE CLUSTER CHROMIUM COATINGS FORMED IN ELECTROLYTES BASED ON SALTS OF TRIVALENT CHROMIUM

© 2011 R.K. Salakhova, V.V. Semionychev

Ulyanovsk Science-Technology Center, All-Russian Institute of Aviation Materials

The structure and phase composition of the "trivalent" & the standard chromium coatings are investigated by X-ray phase analysis. The X-ray photoelectron and Auger spectroscopy results of determining the chemical composition of the Cr(III) covering are presented. The morphology of "trivalent" chromium coatings, formed in the electrolyte with nanoscale particles of aluminum oxide and salts of the alloying elements (Mo, V), are investigated by scanning microscopy.

Key words: X-ray phase analysis, Cr(III) covering, electrolyte, nanoscale particles.

Rozaliya Salakhova, Candidate of Technics, Head at the Sector. E-mail: lab2viam@mail.ru. Valentin Semionychev, Candidate of Technics, Head at the Laboratory