

СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КЛАСТЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ХРОМИРОВАНИЯ И РОЛЬ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2013 Р.К. Салахова, Е.В. Тюриков

Поступила в редакцию 05.11.2013

Представлены результаты исследования седиментационной устойчивости саморегулирующегося и оксалатно-сульфатного электролитов хромирования, содержащих наноразмерные частицы оксидов металлов, и исследованы закономерности процессов кластерного хромирования в электролитах на основе соединений Cr(VI) и Cr(III).

Ключевые слова: седиментационная устойчивость, наноразмерные частицы, саморегулирующийся электролит хромирования, оксалатно-сульфатный электролит хромирования.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из приоритетных стратегических направлений разработки материалов и технологий является создание наноструктурированных, аморфных материалов и покрытий [1]. Для реализации этой цели предлагаются технологии осаждения хромовых покрытий с применением наночастиц оксидов металлов, обеспечивающие получение покрытий с более высоким уровнем служебных свойств по сравнению с существующими традиционными технологическими процессами хромирования. Предлагаемые альтернативные технологии кластерного хромирования являются ведущими разработками ФГУП «ВИАМ» в рамках научного направления «кластерная гальваника» [2-4], сформированного в УНТЦ ФГУП «ВИАМ» в конце 90-х годов прошлого столетия и активно развивающегося по настоящее время. Следует пояснить, что кластерными электролитами хромирования авторы обозначают наносuspензии, содержащие в качестве частиц дисперсной фазы наноразмерные частицы (нанопорошки) оксидов металлов и карбидов неметаллов.

Первоочередной задачей при разработке технологий осаждения гальванических покрытий в электролитах, содержащих нанопорошки, является создание стабильных электролитов-сuspензий, обладающих высокой седиментационной и коагуляционной устойчивостью [5-8]. Только в таких устойчивых системах наноразмерные частицы смогут выполнять функциональную роль модифицирующей добавки, обеспечить воспроизводимость результатов и новый уровень свойств покрытий. С целью проведения комплексного изучения электролитов хромирования ав-

торы в качестве объекта исследований использовали электролиты хромирования на основе соединений хрома различной валентности (Cr^{3+} , Cr^{6+}), так как и физико-химические свойства этих электролитов (состав, плотность, вязкость, кислотность) и кинетика процесса электроосаждения хрома в них имеют свои отличительные особенности [9]. Несмотря на многочисленные исследования, проведенные с целью выяснения механизма электролитического осаждения хрома (как «шестивалентного», так и «трёхвалентного»), до настоящего времени ещё не создано строгой теории, объясняющей все стадии этого своеобразного процесса. На основе изучения седиментационной устойчивости наночастиц в электролитах хромирования авторы статьи попытались определить функциональную роль наночастиц в процессе формирования покрытий Cr(VI) и Cr(III), а также предложили модель движения наноразмерных частиц в приэлектродном пространстве и схему их взаимодействия с двойным электрическим слоем на поверхности катода.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В качестве базовых составов для приготовления кластерных электролитов хромирования использовали саморегулирующийся электролит на основе хромовой кислоты [10, 11] и оксалатно-сульфатный электролит на основе сернокислого хрома, разработанный учёными ИФХЭ РАН под руководством Ю.М. Полукарова [12, 13]. Некоторые физико-химические свойства данных электролитов хромирования представлены в табл. 1.

В данные электролиты были добавлены наноразмерные частицы оксидов металлов (Al_2O_3 , ZrO_2) сферической формы дисперсностью 5-100 нм. При этом способ приготовления наносuspензий отличался методами приготовления и введения в электролит второй фазы:

- сuspензию нанопорошка готовили механи-

Салахова Розалия Кабировна, кандидат технических наук, начальник сектора. E-mail: salahovark@viam.ru
Тюриков Евгений Владимирович, кандидат технических наук, ведущий инженер-технолог.
E-mail: untcviam@viam.ru

Таблица 1. Физико-химические свойства электролитов хромирования

Вид электролита хромирования	Химический состав	Плотность, г/см ³	pH
Саморегулирующийся (СЭХ)	На основе хромового ангидрида	1,16-1,18	0,2-0,3
Оксалатно-сульфатный	На основе сульфата хрома	1,24	1,2-1,8

ческим перемешиванием в небольшой порции электролита;

- водную эмульсию нанопорошка готовили путём ультразвукового диспергирования;
- водную эмульсию нанопорошка готовили путём последовательного выполнения операций: обработка навески наночастиц ацетоном, сушка, ультразвуковое диспергирование в воде.

Седиментационный анализ наночастиц Al_2O_3 или ZrO_2 в оксалатно-сульфатном электролите хромирования проводили путем регистрации на торсионных весах ВТ-500 (цена деления 1 мг) массы осадка, накапливающегося на платформе-чашечке при оседании нанопорошка, который первоначально был равномерно распределён (механическое перемешивание) в объёме электролита по всей высоте цилиндра.

Седиментационную устойчивость частиц (скорость оседания) определяли с помощью фотометре КФК-3-01-«ЗОМЗ» путем измерения коэффициента светопропускания в электролитах-суспензиях. В качестве раствора сравнения (холостая проба) при седиментационных исследованиях использовали соответствующий электролит хромирования без добавок наночастиц. Интенсивность светопропускания в контрольном растворе принимали за 100 %.

Следует подчеркнуть, что вышеописанным способом фотометрии была определена седиментационная устойчивость, которая обеспечивается гидродинамическими факторами (вязкость и плотность дисперсионной среды, размер и плот-

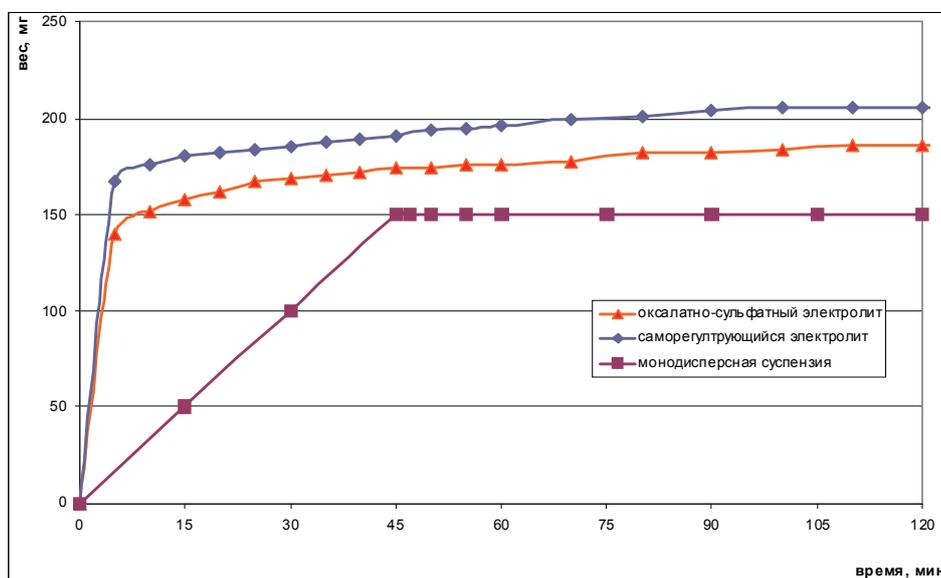
ность наночастиц). В реальных условиях, в процессе хромирования, седиментационная устойчивость наночастиц в электролите поддерживается также благодаря воздействию термодинамических факторов: конвективный теплообмен (температура электролитов 40-60 °С), перемешивание электролита за счёт выделение водорода и кислорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электролиты хромирования с добавками наноразмерных частиц оксидов металлов в виде оплавленных шариков сферической формы по современной классификации суспензий можно отнести к свободнодисперсным (дисперсная фаза подвижна) системам [14]. В свою очередь по степени дисперсности твёрдой фазы (размер частиц от 5 до 100 нм) данный электролит-суспензия относится к ультрадисперсным системам.

Характерным общим свойством суспензий является склонность к оседанию (седиментации) или всплыванию дисперсной фазы. Понятно, что при полной седиментации частиц в процессе электролиза, целесообразность использования наноразмерных частиц сводится к нулю.

На рис. 1 представлены результаты седиментационного анализа электролитов хромирования с наночастицами Al_2O_3 концентрацией 7,5 г/л, выполненного с использованием торсионных весов. Характер полученных кривых свидетельствует о том, что электролиты хромирования с нанопорошками являются полидисперсными системами, т.е. твёрдая фаза электролитов-суспен-

Рис. 1. Седиментация наноразмерных частиц Al_2O_3 в электролитах хромирования

зий состоит из частиц разного размера, вследствие чего они движутся с определённой для каждой фракции частиц скоростью $v(t)$ и оседают независимо друг от друга. Для монодисперсных систем, для которых характерна постоянная скорость накопления осадка в течение всего времени, зависимость веса осадка от времени представляет собой прямую линию.

Начальный линейный участок кривых на рис. 1 соответствует полному оседанию крупных частиц (~ 100 нм), что происходит в течение первых пяти минут. Изменение характера зависимости массы осевшего осадка от времени (участок с плавным ходом кривой) показывает, что происходит непрерывное изменение скорости накопления осадка, которая в свою очередь определяется скоростью седиментации частиц Al_2O_3 дисперсностью (5-100 нм). Горизонтальный линейный участок отвечает постоянному значению веса осадка после завершения седиментации.

СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОЧАСТИЦ Al_2O_3 В САМОРЕГУЛИРУЮЩЕМСЯ ЭЛЕКТРОЛИТЕ ХРОМИРОВАНИЯ

На рис. 2 представлены результаты исследования седиментационной устойчивости наночастиц Al_2O_3 в саморегулирующемся электролите хромирования в зависимости от времени, способа обработки наночастиц и добавления ПАВ. Частицы нанопорошка оксида алюминия в процессе хранения и транспортировки склонны к агрегации, поэтому очень важно выбрать способ их обработки и введения в электролит, обеспечивающие коагуляционную устойчивость и стабилизацию образовавшейся суспензии. Из приведенных графиков видно, что наименьшей седиментационной устойчивостью обладает суспензия, приготовленная путём механического перемешивания нанопорошка.

Обработка нанопорошка ацетоном и ультразвуком заметно повышает седиментационную устойчивость оксида алюминия. Это свидетельствует о том, что отмывание наночастиц ацетоном с последующим диспергированием ультразвуком предотвращая их конгломерацию. Введение в суспензию ПАВ (хромоксан) не оказывает заметного влияния на скорость оседания частиц.

Изучена зависимость светопропускания кластерного саморегулирующегося электролита от концентрации вводимых в электролит наночастиц оксида алюминия (рис. 3).

Из приведенных графиков видно, что при выдержке суспензий более 20 часов светопропускание электролитов превышает отметку 100%, т.е. со временем происходит осветление кластерных электролитов. При этом степень осветления электролитов и скорость этого процесса напрямую зависят от концентрации введённого нанопорошка. Установлено, что в электролите с содержанием Al_2O_3 в количестве 5г/л светопропускание суспензий через 26 часов достигает постоянной величины 105%, а в электролите с концентрацией оксида алюминия 10 г/л светопропускание составляет 110% после 37 часов выдержки. Осветление кластерных электролитов относительно электролита без наночастиц (холостая проба), можно объяснить способностью наночастиц адсорбировать на своей поверхности окрашенные анионы CrO_4^{2-} , $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$ и седиментацией образовавшихся кластеров.

СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОЧАСТИЦ Al_2O_3 И ZrO_2 В ОКСАЛАТНО-СУЛЬФАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ ХРОМИРОВАНИЯ

Результаты проведённых исследований по седиментационной устойчивости Al_2O_3 и ZrO_2

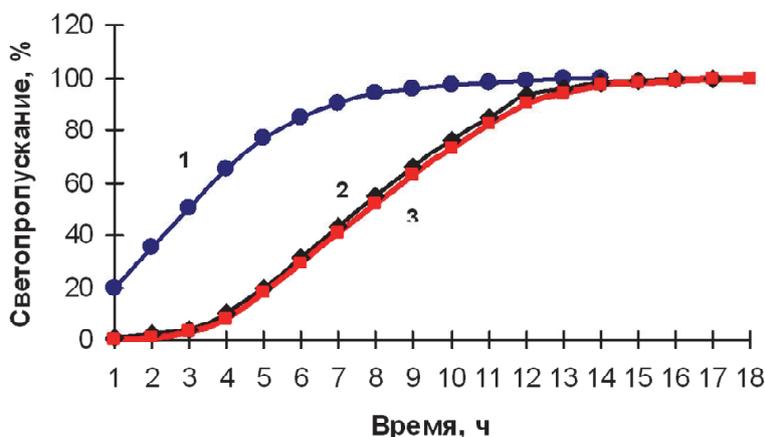


Рис. 2. Зависимость светопропускания электролита хромирования (СЭХ) от способа обработки наночастиц Al_2O_3 :

1 – механическое перемешивание; 2 – обработка ацетоном и ультразвуком;

3 – обработка ацетоном и ультразвуком + 0,4 г/л ПАВ

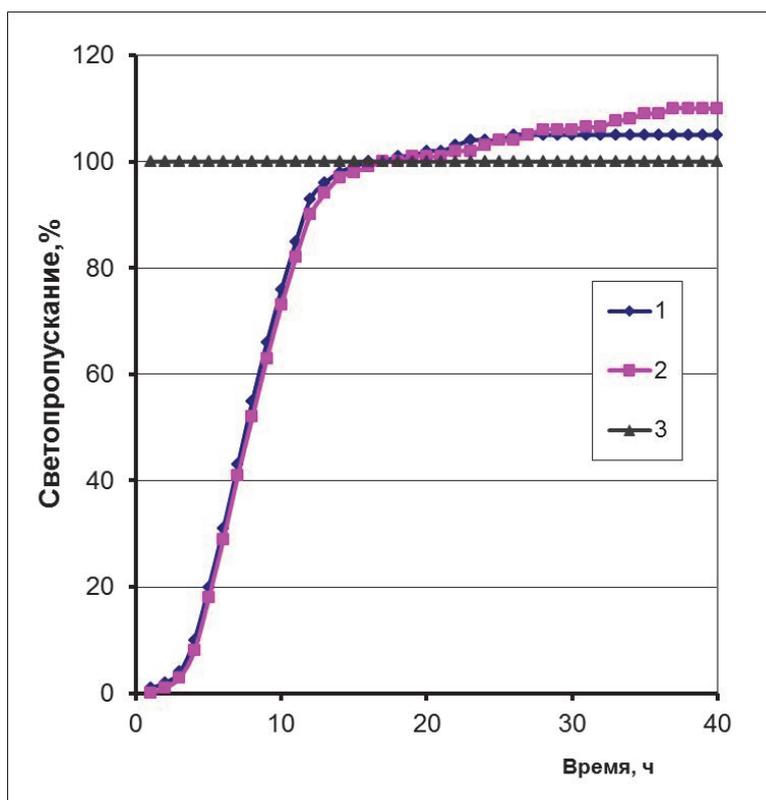


Рис. 3. Зависимость коэффициента светопропускания СЭХ от концентрации наночастиц:
1 – Al_2O_3 5 г/л; 2 – Al_2O_3 10 г/л; 3 – электролит без добавок наночастиц

(7,5 г/л) в электролите-суспензии и в воде в зависимости от времени выдержки системы и способа приготовления эмульсии нанопорошка (механическое перемешивание и ультразвуковое диспергирование) представлены на рис. 4.

Сравнительный анализ кривых светопропускания электролита-суспензии и суспензии наночастиц в воде показывает, что скорость седиментации наночастиц оксидов металлов в электролите значительно выше, несмотря на то, что оксалатно-сульфатный электролит хромирования имеет боль-

шую вязкость и плотность ($\rho = 1,24$) по сравнению с водой. Этот факт можно объяснить тем, что на развитой поверхности наночастиц адсорбируются имеющиеся в электролите комплексные катионы хрома, что приводит к заметному увеличению светопропускания в результате их седиментации. Причём, как свидетельствует характер плавного участка кривых, скорость седиментации ZrO_2 выше, чем скорость седиментации оксида алюминия, что объясняется повышенной адсорбирующей способностью наночастиц ZrO_2 по

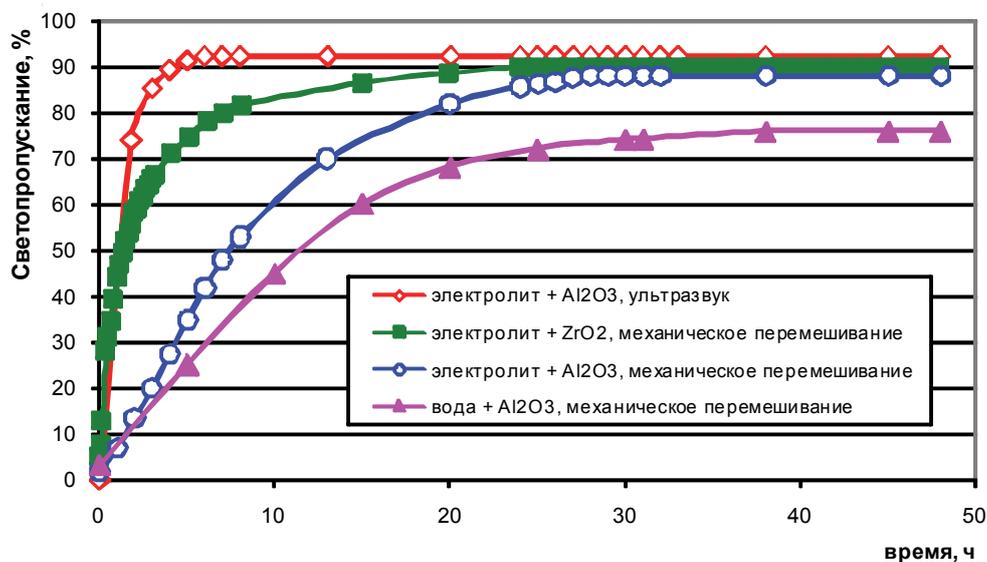
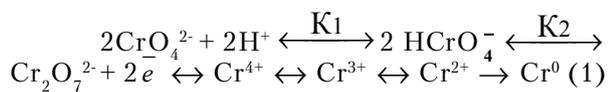


Рис. 4. Зависимость светопропускания суспензий воды и электролита хромирования от времени и способа обработки нанопорошков

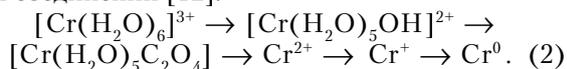
сравнению с Al_2O_3 в результате того, что они имеют большую удельную поверхность ($37 \text{ м}^2/\text{г}$ против $32 \text{ м}^2/\text{г}$). Как видно из графика, самая высокая скорость седиментации характерна для наночастиц, введённых в электролит после ультразвукового диспергирования. На основании полученных экспериментальных данных можно утверждать, что ультразвуковая обработка в значительной степени активизирует поверхность наночастиц и соответственно повышает их свойства, как адсорбента. Следует заметить, что седиментация этих наночастиц прекращается после 5-6 часов выдержки электролита, при этом не осевшие наночастицы приобретают состояние седиментационной устойчивости. Что касается наноразмерных частиц оксидов металлов, введённых в электролит после обработки методом механического перемешивания, то они достигают седиментационной устойчивости только после 25 часов выдержки электролита-суспензии.

РОЛЬ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Результаты исследования седиментационной устойчивости хромовых электролитов-суспензий показали, что наночастицы Al_2O_3 и ZrO_2 адсорбируют на своей поверхности находящиеся в растворе ионы с образованием электронейтральных частиц с двойным электрическим слоем, так называемых мицелл [14], которые мы классифицируем как «кластеры». Строение мицеллы, образовавшейся в саморегулирующемся и оксалатно-сульфатном электролите, будет отличаться составом катионов и анионов в электрических слоях Гельмгольца и диффузионном внешнем слое. При наложении внешнего тока модель движения наноразмерных частиц с адсорбированными ионами в прикатодном слое и характер их взаимодействия с двойным электрическим слоем на границе раздела катод-электролит определяется особенностями разряда ионов хрома в электролитах. Так, в саморегулирующемся электролите происходит постадийный разряд хрома из анионов (хромат-ионов) по схеме [15]:



Тогда как в оксалатно-сульфатном электролите в электродных реакциях восстановления участвуют только катионные формы комплексных соединений [12].



Таким образом, при наложении разности потенциалов наночастицы, содержащиеся в электролите, выполняют роль дополнительного транспортного средства по доставке ионов осаждаемого металла (хрома) к поверхности катода и влияют на кинетику переходных происходящих на границе катод-электролит [16].

Согласно теоретическим положениям электрохимии доставку частиц к катоду обеспечивают: электростатическое поле катода (миграция комплексных ионов), естественное или искусственное перемешивание, конвективный теплообмен (перенос), электрокинетические явления (электрофорез и электроосмос) и, наконец, броуновское движение и молекулярная диффузия. Движущей силой молекулярной диффузии является понижение при электролизе поверхностной концентрации хромсодержащих ионов по сравнению с объёмной. Определённый вклад в перенос частиц вносит потенциальная сила, а также сила, возникающая под действием градиента давления в гальванической ванне [17]. При наложении разности потенциалов перемещение наноразмерных частиц дисперсной фазы к катоду происходит в основном за счёт электрофоретической подвижности.

Можно предположить, что наночастицы, обладая высокой скоростью движения, разрывают двойной электрический слой по плоскости скольжения, в результате чего под воздействием электростатических сил происходит перераспределение зарядов в адсорбированном слое наночастиц. Причём, при относительном движении фаз в противоположные стороны возникает релаксационный эффект (электрофоретическое торможение), проявляющееся в нарушении симметрии диффузного слоя вокруг частиц. При этом возникает внутреннее поле (диполь), направленное против внешнего поля. Наночастицы с адсорбированными ионами (коллоидные мицеллы) переходят в заряженный диполь и соударяются с комплексными ионами хрома плотного двойного электрического слоя (слой Гельмгольца) и поверхностью катода.

Вероятнее всего, при столкновении мицелл с катодной поверхностью происходит разряд дипольных частиц, и наночастицы с преобладающим отрицательным зарядом начинают двигаться по законам электрохимии в сторону анода. Десорбция наночастиц на катодной поверхности усиливается также влиянием ионов H_3O^+ , восстанавливающихся на катоде. Наночастицы оксидов металлов при ударе о катод образуют центры кристаллизации (зародыши). Вследствие большого количества частиц участвующих в процессе ($\sim 5 \cdot 10^9$ шт./мм³), кристаллизация носит многозародышевый характер.

Таким образом, введение в электролиты хромирования ультрадисперсной фазы оказывает значительное влияние на электрохимические процессы разряда ионов и на характер формирования хромового осадка, что выражается в повышении технологических параметров процесса (выхода хрома по току, скорости осаждения покрытий, рассеивающая способность электролита) и обеспечивает новый уровень физико-механических свойств покрытий (микротвёрдость, адгезия, шероховатость).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведённого седиментационного анализа электролитов хромирования с наноразмерными частицами оксидов металлов (Al_2O_3 , ZrO_2) показали, что данные наносuspensions являются полидисперсными системами.

Методом фотоэлектронной спектроскопии исследована седиментационная устойчивость наночастиц оксидов металлов в саморегулирующемся и оксалатно-сульфатном электролите хромирования. Установлено, что на поверхности наночастиц адсорбируются окрашенные ионы хрома, причём адсорбционная способность частиц двуокиси циркония выше, чем оксида алюминия. Показано, что ультразвуковое диспергирование повышает седиментационную и коагуляционную устойчивость наночастиц и усиливает их свойства как адсорбента.

На основании проведённых исследований предложен механизм формирования кластерных хромовых покрытий с учётом влияния нанодисперсной фазы на кинетику переходных процессов на границе катод-электролит и определена функциональная роль наноразмерных частиц как транспортного средства по доставке ионов хрома к покрываемой поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каблов Е.Н.* Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии* 2012. № 5. С. 7-17.
2. *Ильин В.А.* Нанотехнологии нанесения кластерных гальванических покрытий // *Авиационные материалы и технологии*. 2009. № 2. С. 3-6.
3. *Налётов Б.П.* Кластерная гальваника – нанотехнология электрохимических коллоидных систем // *Авиационные материалы и технологии*. 2009. № 1. С. 27-32.
4. *Семеньчев В.В., Салахова Р.К., Тюрников Е.В., Ильин В.А.* Защитные и функциональные гальванические покрытия, получаемые с применением наноразмерных частиц // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 335-342.
5. *Нагаев В.В.* Исследование электролитов никелирования, содержащих нанопорошки // *Авиационные материалы и технологии*. 2009. № 1. С. 18-19.
6. *Парфенова Л.И., Закиров И.М. и др.* Седиментационная устойчивость частиц фуллерена C_{60} в сульфатном электролите никелирования // *Известия высших учебных заведений. Авиационная техника* 2011. № 1. С. 68-70.
7. *Карепина Е.Е., Юдымчук А.Ю.* Седиментационная устойчивость оксидных наночастиц несферической формы. // *Высокие технологии в современной науке и технике: сборник научных трудов II Всероссийской научно-технической конференции молодых учёных, аспирантов и студентов*. Томск. 2013. Т. 1. С. 189-192.
8. *Балакай В.И., Мурзенко К.В., Бырылов И.Ф.* Электролит для получения композиционных электролитических покрытий на основе никеля // *Сборник тезисов докладов 8-ой Международной конференции «Покрывать и обработка поверхности»*. 2011. С. 14-15.
9. *Салахова Р.К.* Хромирование в электролите, содержащем соли трехвалентного хрома и нанопорошки как альтернатива хромированию из стандартных электролитов // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2008. Специальный выпуск. Т.1. С. 77-82.
10. *Тюрников Е.В.* Исследование служебных свойств покрытий, полученных в саморегулирующемся электролите хромирования, содержащем нанопорошок оксида алюминия с размером частиц 5-50 нм // *Авиационные материалы и технологии*. 2009. №1. С.13-17.
11. *Тюрников Е.В.* Свойства хромовых покрытий, полученных в электролитах, содержащих нанопорошок оксида алюминия. // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2008. Специальный выпуск. Т.1. С. 83-90.
12. *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.
13. Электролит хромирования и способ получения хромового покрытия на стальных деталях: Патент РФ 2231581, опубл. 27.06.04 Бюл. № 18.
14. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия. 1989. С. 297.
15. *Фаличева А.И.* Исследование процесса хромирования из электролитов, содержащих соединения хрома (III) и хрома (VI) // *Дисс. ... докт. хим. наук*. Воронеж. 1970. 482 с.
16. *Тюрников Е.В., Семёньчев В.В., Ильин В.А.* О роли наноразмерных частиц оксида алюминия в саморегулирующемся электролите хромирования // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2012. Т.14. № 4 (3). С. 802-807.
17. *Дубинский Н.А.* Об образовании композиционных материалов, полученных электрохимическим способом // *Коррозия: материалы, защита*. 2007. №11. С.6-10.

SEDIMENTATION STABILITY OF THE CLUSTER ELECTROLYTES FOR CHROME PLATING & ROLE NANOPARTICLES IN THE PROCESS OF THE ELECTRODEPOSITION CHROMIUM COATINGS

© 2013 R.K. Salakhova, E.V. Tyurikov

Ulyanovsk Scientific and Technological Center of the All-Russian Institute of Aviation Materials

The results of the study sedimentation stability of the self-regulating and oxalate-sulfate electrolytes chrome, containing nano-sized particles of metal oxides are presented, and regularities of cluster chromium plating in electrolytes based on compounds of Cr (VI) and Cr (III) have been investigated.

Key words: sedimentation stability, nano-sized particles, self-regulating electrolyte chrome, oxalate-sulfate electrolyte chrome.

Rozalia Salakhova, Candidate of Technics, Chief of Sector.
E-mail: salahovark@viam.ru
Eugene Tyurikov, Candidate of Technics, Leading Engineer.
E-mail: untcviam@viam.ru