

Ф.И. Данилов, В.С. Проценко, Ю.Е. Скар

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Приведен систематический обзор исследований, посвященных электрохимическому синтезу композиционных покрытий. Отмечено, что соосаждение неметаллической фазы может осуществляться по двум основным механизмам. Первый из них предполагает инкорпорацию частиц неметаллической фазы, изначально находящихся в суспензионном электролите. Второй механизм образования композиционных электрохимических покрытий реализуется в результате соосаждения неметаллических продуктов сопутствующих электрохимических или химических превращений, протекающих в приэлектродном слое с участием компонентов электролита. При этом частицы дисперсной фазы не вводятся в состав раствора, а генерируются *in situ* непосредственно в приэлектродной зоне или на поверхности электрода. Электроосаждение композитов из суспензионных электролитов проиллюстрировано на примере электрохимического синтеза покрытий Fe/ZrO₂, Fe/TiO₂, Ni/ZrO₂. Обнаружено, что кинетика соосаждения, как правило, адекватно описывается теорией, предложенной Гуглиelmi. Для электроосаждения предложено использовать метансульфонатные электролиты, отличающиеся высокой производительностью, возможностью реализации повышенного содержания неметаллической фазы в осадке, комплексом ценных физико-химических характеристик образующихся покрытий. Получение композитов при образовании дисперсной фазы непосредственно в приэлектродном слое в ходе электролиза проиллюстрировано на примере осаждения композита Ni/CeO₂ из метансульфонатного электролита, а также композита Cr/C (карбид хрома) из сульфатного электролита на основе солей Cr(III). Охарактеризованы микроструктура, а также некоторые физико-химические и эксплуатационные свойства получаемых композиционных покрытий.

Ключевые слова: композиционные покрытия; электроосаждение; кинетика; механизм; железо; никель; хром.

Введение

Одним из наиболее удобных и распространенных методов синтеза композиционных материалов является их электрохимическое осаждение. Композиционные электрохимические покрытия (КЭП), как правило, представляющие собой металлическую электроосажденную матрицу, включающую частицы той или иной дисперсной фазы позволяют целенаправленно придавать поверхности обрабатываемых изделий разнообразные ценные физико-химические и эксплуатационные свойства. При этом метод электроосаждения отличается сравнительной простотой, доступностью, гибкостью, он успешно конкурирует с другими способами получения композиционных покрытий (порошковая металлургия, нанесение покрытия осаждением из паров (PVD), химическое осаждение из паровой фазы (CVD), магнетронное распыление

и т.п.) [1–3].

Модифицирование металлической матрицы частицами дисперсной фазы при осаждении КЭП позволяет обеспечить повышенные твердость, износостойкость, коррозионную устойчивость, магнитные, антифрикционные и каталитические свойства [4,5]. Наибольшее распространение получили композиционные покрытия на основе переходных металлов (никель, хром, железо, кобальт и др.) [4–8], что обусловлено широким спектром областей применения гальваноосадков на основе этих металлов. Допирование металлической матрицы осуществляют, как правило, частицами различных тугоплавких материалов (оксиды, карбиды, нитриды) [6–13].

Анализ литературы, посвященной закономерностям формирования КЭП, показывает, что возможны несколько способов введения частиц дисперсной фазы в состав металлической мат-

рицы при электроосаждении:

1. Соосаждение неметаллической фазы, изначально находящейся в дисперсном состоянии в растворе. Этот «традиционный» способ, очевидно, является наиболее простым и доступным, он позволяет получать разнообразные типы КЭП с легко варьируемым составом и структурой. Основной проблемой здесь является обеспечение достаточной агрегативной и седиментационной устойчивости суспензионного электролита, что достигается введением стабилизаторов (органические ПАВ, растворимые полимеры), а также механическим и ультразвуковым перемешиванием раствора. В то же время, введение ПАВ и полимеров не всегда является приемлемым вследствие непрогнозируемого влияния их адсорбции на процесс электроосаждения металлической дисперсионной среды КЭП.

2. Соосаждение неметаллических продуктов сопутствующих электрохимических или химических превращений в приэлектродном слое с участием компонентов электролита. При этом частицы дисперсной фазы изначально не вводятся в состав раствора, а генерируются непосредственно в приэлектродной зоне или на поверхности электрода. К процессам такого рода можно, с одной стороны, отнести деструкцию (восстановление) органических компонентов электролита, что приводит к включению в металлическую матрицу углеродсодержащей фазы (карбиды и т.п.). С другой стороны частицы оксидной (гидроксидной) фазы могут формироваться в приэлектродном слое вследствие локального увеличения pH за счет совместно протекающей реакции электровыделения водорода. Последнее является весьма характерным именно для осаждения различных переходных металлов, когда выход по току реакции разряда ионов металла составляет менее 100%.

В данном обзоре представлены, главным образом, результаты работ, выполненных в последние годы в ДВНЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», в которых рассматривались указанные выше способы введения частиц дисперсной фазы в электрохимически осаждаемую металлическую матрицу.

Результаты и обсуждение

1. Электроосаждение КЭП из суспензионных электролитов

Электроосаждение КЭП Fe–ZrO₂

Использование гальваноосадков железа в качестве матрицы при создании КЭП представляется весьма привлекательным вследствие доступности и дешевизны металлического железа и его солей. Включение частиц дисперсной фазы

позволяет существенно улучшить физико-химические характеристики такого рода покрытий, причем обычно для их электрохимического синтеза применяют сульфатные или хлоридные электрохимические системы [6,7,14]. Нами показано¹, что для электроосаждения КЭП на основе железа целесообразно использовать высокопроизводительные экологически приемлемые метансульфонатные электролиты [15]. К основным преимуществами электрохимических систем на основе метансульфоновой кислоты и ее солей относят высокую растворимость солей практически всех металлов, широкий интервал рабочих плотностей тока, низкая токсичность и упрощение технологии очистки сточных вод [16,17].

Для получения КЭП железо-диоксид циркония [18–21] использовали нанопорошок диоксида циркония, стабилизированного Y₂O₃ (3 мол.%), который был синтезирован по оригинальной методике в Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина НАН Украины [22]. Предложенная технология позволяет получать практически монодисперсную систему с размером наночастиц ~18 нм.

Однако в электролите железнения возможно протекание процесса агрегатирования дисперсной фазы, обусловленного наличием большого избытка свободной поверхностной энергии. Согласно теории ДЛФО сжатие двойного электрического слоя на поверхности при увеличении ионной силы раствора способствует протеканию коагуляции лиофобных систем [23]. После потери агрегативной устойчивости коллоидной системы возможна дальнейшая потеря ее седиментационной устойчивости. Из результатов седиментационного анализа вытекает, что в электролитах железнения действительно протекают процессы агрегатирования; при этом система становится полидисперсной и значение наивероятнейшего радиуса близко к 3–4 мкм.

Для коллоидных систем с размером частиц более 10⁻⁵ см седиментационная устойчивость не характерна [23], поэтому электроосаждение КЭП проводили в условиях непрерывного перемешивания коллоидной системы (с помощью магнитной мешалки). Обнаружено, что состав покрытия и выход по току железа (металлической матрицы) не зависит от продолжительности электролиза (табл. 1).

Установлено, что при прочих одинаковых условиях при использовании электрохимической системы на основе железа (II) содержание дисперсной фазы в КЭП, осажденном из метансульфонатного электролита, приблизительно в два раза выше, чем при использовании суль-

¹ В экспериментальной работе принимали участие к.т.н. Васильева Е.А. и Сменова И.В.

фатного электролита (рис. 2). Более низкое содержание частиц ZrO_2 в покрытии в случае сульфатного раствора связано с тем, что выход по току железа здесь существенно меньше 100% (в отличие от метансульфонатных систем) [15]; следовательно, процесс осаждения сопровождается выделением водорода, что способствует интенсивному перемешиванию приэлектродного слоя пузырьками газа и уносит частички оксида от электродной поверхности, затрудняя их вхождение в структуру осадка.

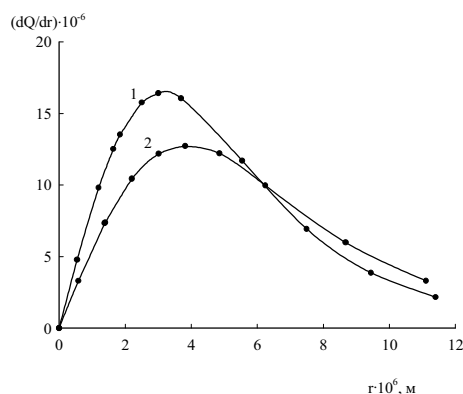


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения частиц дисперсной фазы в метансульфонатном (1) и сульфатном (2) электролитах [18]. Состав электролитов: (1) – 1,25 моль/дм³ $Fe(CH_3SO_3)_2$, 20 г/дм³ ZrO_2 (+3% Y_2O_3); (2) – 1,25 $FeSO_4$ моль/дм³, 20 г/дм³ ZrO_2 (+3% Y_2O_3). Температура 298 К, pH 1,3

Таблица 1

Состав композиционного покрытия и выход по току железа при различной продолжительности электролиза в электролите, содержащем 1,25 моль/дм³ $Fe(CH_3SO_3)_2$ и 20 г/дм³ ZrO_2 . Температура 298 К; pH 1,3; плотность тока 15 А/дм²

Продолжительность электролиза, мин	Содержание ZrO_2 в осадке, мас. %	Выход по току железа, %
10	9,3	96
15	9,4	95
20	9,2	96
30	9,5	95

Содержание дисперсной фазы ZrO_2 (+3% Y_2O_3) в КЭП возрастает при увеличении плотности тока и при повышении концентрации суспензии (рис. 3). Возрастающий характер полученных зависимостей с выходом на насыщение при высоких концентрациях суспензии напоминает по своему виду изотерму адсорбции Лэнгмюра и позволяет предположить, что в данном случае кинетика электроосаждения КЭП описывается моделью Гуглиельми (Guglielmi) [24].

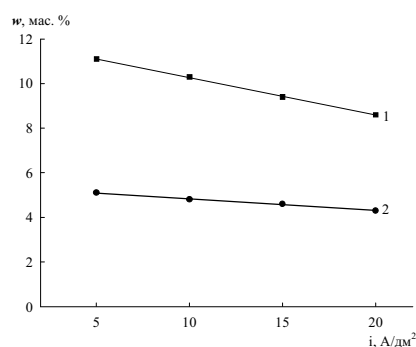


Рис. 2. Зависимость содержания диоксида циркония в композиционном покрытии от катодной плотности тока в метансульфонатном (1) и сульфатном (2) электролитах [18]. Состав электролитов: (1) – 1,25 моль/дм³ $Fe(CH_3SO_3)_2$, 20 г/дм³ ZrO_2 ; (2) – 1,25 $FeSO_4$ моль/дм³, 20 г/дм³ ZrO_2 . Температура 298 К, pH 1,3

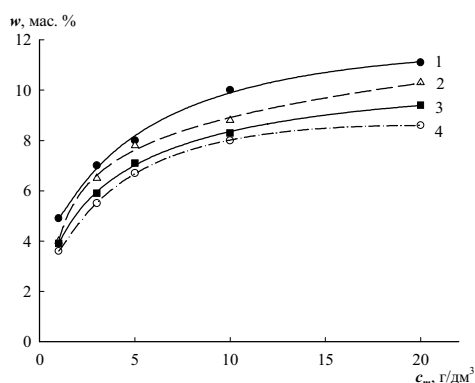


Рис. 3. Зависимость содержания диоксида циркония в композиционном покрытии от его концентрации ZrO_2 в суспензии при различных плотностях тока, А/дм²: (1) – 5; (2) – 10; (3) – 15; (4) – 20 [19]. Электролиты содержат 1,25 моль/дм³ $Fe(CH_3SO_3)_2$, ZrO_2 (+3% Y_2O_3). Температура 298 К, pH 1,3

Согласно модели Гуглиельми включение частиц дисперсной фазы в металлическую матрицу при электроосаждении происходит в результате их адсорбции на электроде [24]. Для адсорбции частиц на поверхности электрода принимается справедливое уравнение лэнгмюровского типа. Предполагается, что адсорбция протекает в две стадии. На первой стадии, называемой «слабой» адсорбцией, частицы дисперсной фазы приближаются к электродной поверхности и закрепляются на ней. «Слабая» адсорбция имеет физическую природу; частички, закрепившиеся на электродной поверхности, в значительной степени остаются покрытыми адсорбционно-сольватными оболочками. На второй стадии частицы дисперсной фазы практически полностью теряют эти оболочки и проч-

но закрепляются на поверхности растущего металла. Эта стадия называется «прочной» адсорбцией. Именно эти, прочно адсорбированные на поверхности металла частицы дисперсной фазы включаются в структуру образующегося КЭП. Уравнение, описывающее кинетику соосаждения дисперсной фазы и металлической матрицы, имеет следующий вид [24]:

$$\frac{C}{\alpha} = \frac{Mi_0}{nF\rho_m v_0} e^{(A-B)\eta} \left(\frac{1}{k} + C \right), \quad (1)$$

где C – объемная доля (в процентах) частичек в суспензии; α – объемная доля частичек в композиционном покрытии; M – атомная масса металла; i_0 – ток обмена процесса осаждения металла; n – число электронов в уравнении электрохимической реакции; F – число Фарадея; ρ_m – плотность металла; η – перенапряжение электрохимической реакции осаждения металла; A – константа в кинетическом уравнении электрохимической реакции $i = i_0 e^{A\eta}$; k – адсорбционный коэффициент (константа адсорбционного равновесия в уравнении Лэнгмюровского типа); B и v_0 – некоторые константы, относящиеся к кинетике процесса включения частиц неметаллической фазы в композиционное покрытие и аналогичные константам A и i_0 для электрохимического процесса.

В соответствии с уравнением (1) на графике в координатах $\frac{C}{\alpha} = f(C)$ должна получаться линейная зависимость, тангенс угла наклона

которой равен $\operatorname{tg}\varphi = \frac{Mi_0}{nF\rho_m v_0} e^{(A-B)\eta}$, а длина

отрезка, отсекаемого при экстраполяции этой прямой до пересечения с осью абсцисс, равна

$$\left(-\frac{1}{k} \right).$$

Графики в координатах $\frac{C}{\alpha} = f(C)$ для процесса электроосаждения КЭП Fe–ZrO₂ (стабилизированный 3% Y₂O₃) представлены на рис. 4.

Тот факт, что экспериментальные данные хорошо спрямляются в координатах уравнения (1) и представляют собой семейство веерообразных прямых, пересекающихся в одной точке на оси абсцисс, подтверждает, что кинетические закономерности электроосаждения КЭП Fe–ZrO₂ из метансульфонатного электролита адекватно описываются моделью, предложенной Гуглиельми. Рассчитанное значение адсорбци-

онного коэффициента k составляет 28,6. Поскольку $k \gg 1$, то это означает, что скорость процесса адсорбции частиц ZrO₂ на поверхности железа существенно выше, чем скорость их десорбции [10].

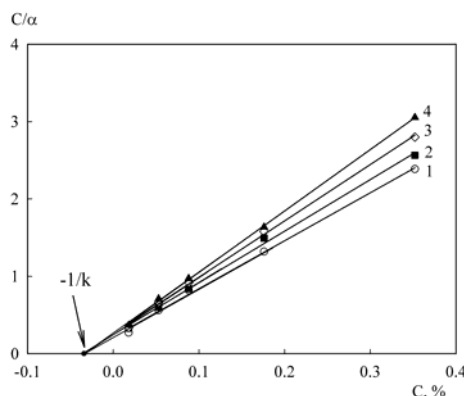


Рис. 4. Зависимости $\frac{C}{\alpha} = f(C)$ в координатах уравнения

Гуглиельми для электроосаждения покрытия Fe–ZrO₂ при различных плотностях тока, А/дм²: (1) – 5; (2) – 10; (3) – 15; (4) – 20 [20]. Электролиты содержат 1,25 моль/дм³ Fe(CH₃SO₃)₂, ZrO₂. Температура 298 К, pH 1,3

На основании вычисленного значения k можно рассчитать степень заполнения поверхности частицами дисперсной фазы за счет слабой адсорбции. Для этого, по предложению Гуглиельми, необходимо записать уравнение Лэнгмюра в следующем виде [24]:

$$\sigma = \frac{kC}{1 + kC} (1 - \theta), \quad (2)$$

где σ – степень заполнения поверхности в результате слабой адсорбции; θ – степень заполнения поверхности в результате сильной адсорбции.

При проведении вычислений принимается [24], что степень заполнения прочно адсорбированными частицами (θ) близка к мольной доле частиц в КЭП (т.е. $\theta \approx \alpha$). Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Как видно, степень заполнения поверхности слабо адсорбированными частицами ZrO₂ заметно выше, чем сильно адсорбированными, и увеличивается при повышении концентрации дисперсной фазы в суспензии. Тот факт, что степень заполнения поверхности электрода слабо адсорбированными частицами в 5–7 раз меньше, чем их доля, которая в конечном итоге включается в структуру КЭП, означает, что процесс инкорпорации частиц ZrO₂ контролируется ско-

Таблица 2
Вычисленные значения степени заполнения поверхности частицами ZrO_2 за счет сильной и слабой адсорбции при различных концентрациях суспензии (температура 298 К; pH 1,3; 1,25 моль/дм³ $Fe(CH_3SO_3)_2$)

C, %	i, А/дм ²	σ, %	θ, %
0,018	5	31,74	6,66
	10	32,13	5,46
	15	32,18	5,32
	20	32,31	4,92
0,053	5	54,56	9,44
	10	54,95	8,79
	15	55,44	7,99
	20	55,76	7,46
0,088	5	63,87	10,75
	10	64,06	10,49
	15	64,71	9,58
	20	65,09	9,05
0,176	5	72,30	13,34
	10	73,59	11,79
	15	74,13	11,14
	20	74,46	10,75
0,352	5	77,55	14,75
	10	78,47	13,73
	15	79,53	12,57
	20	80,48	11,53

ростью перехода слабо адсорбированных частиц в прочно адсорбированное состояние [9,10,24].

Зависимость тангенса угла наклона прямых

$\frac{C}{\alpha} = f(C)$ от плотности тока осаждения задается следующим уравнением [24]:

$$\lg(\operatorname{tg}\varphi) = \lg \frac{Mi_0 B/A}{nF\rho_m v_0} + \left(1 - \frac{B}{A}\right) \lg i. \quad (3)$$

Из зависимости, построенной согласно (3) в координатах $\lg(\operatorname{tg}\varphi), \lg i$, может быть найдена величина B/A . Полученная на основе экспериментальных данных бипологарифмическая зависимость $\lg(\operatorname{tg}\varphi), \lg i$ не является прямолинейной [19]; она может быть условно разделена на два линейных участка – при сравнительно невысоких плотностях тока (участок I) и при более высоких плотностях тока (участок II) (рис. 5). Отметим, что при построении этого графика использовали значения парциальной плотности тока осаждения железа (вычисленные на основании найденных ранее выходов по току железа [15]), а не суммарную плотность тока, проходящего через электрод.

Наличие излома на зависимости рис. 5 сви-

детельствует о том, что величины A и (или) B в формуле (1) изменяются при варьировании плотностью тока (перенапряжением). Важным представляется тот результат, что зависимость, представленная на рис. 5, является возрастающей (тангенсы углов наклона полученной зависимости на участках I и II равны ~0,10 и ~0,24, соответственно). Тогда, в соответствии с выражением (3), будет выполняться неравенство

$$\left(1 - \frac{B}{A}\right) > 0, \text{ и, значит, } B < A.$$

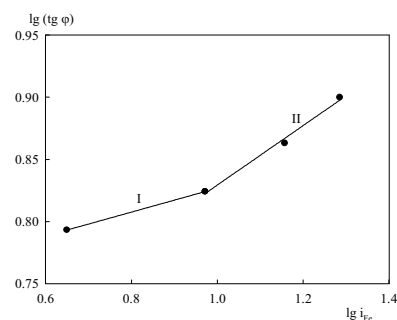


Рис. 5. Зависимость в координатах уравнения (4) для электроосаждения композиционного покрытия Fe–ZrO₂ [19]. Электролиты содержат 1,25 моль/дм³ $Fe(CH_3SO_3)_2$, ZrO₂. Температура 298 К, pH 1,3

Укажем, что согласно модели Гуглиельми в фарадеевском процессе осаждения металла одновременно участвуют два типа ионов металла – адсорбированные на поверхности частиц дисперсной фазы и те, которые непосредственно находятся на внешней плоскости Гельмгольца и не адсорбируются на поверхности коллоидных частиц [24]. Тогда, в соответствии с данными работы [25], соотношение $B < A$ означает, что ионы железа (II), адсорбированные на поверхности частиц диоксида циркония, разряжаются медленнее, чем сольватированные ионы железа (II). Соотношение $B < A$ характерно для систем, у которых значение б снижается при увеличении катодной плотности тока, что хорошо согласуется с приведенными выше экспериментальными данными.

Результаты рентгеноструктурного анализа осадков железа и композиционных покрытий Fe–ZrO₂ [21] свидетельствуют о том, что их структура является нанокристаллической (табл. 3), причем средний размер кристаллитов для железа, полученного из метансульфонатного электролита, несколько меньше, чем для железа из сульфатного раствора. Соосаждение частиц ZrO₂ несущественно влияет на размер нанокристаллитов металла.

Включение частиц ZrO₂ в структуру железной матрицы приводит к возрастанию микротвердости покрытий (рис. 6). При увеличении

концентрации частиц диоксида циркония в суспензии (а, следовательно, и в гальванопокрытии) наблюдается повышение микротвердости [18,20,21].

Таблица 3
Средний размер кристаллитов в гальваноосадках железа и КЭП Fe–ZrO₂ [21]

Тип покрытия	Размер кристаллитов, нм
Fe из сульфатного электролита	60
Fe из метансульфонатного электролита	42
Fe–ZrO ₂ из метансульфонатного электролита	48

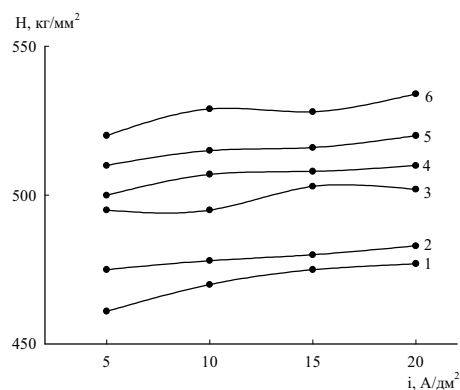


Рис. 6. Зависимость микротвердости от катодной плотности тока для композиционного покрытия Fe–ZrO₂, осажденного при различных концентрациях ZrO₂ в суспензии, г/дм³: (1) – 0, (2) – 1; (3) – 3; (4) – 5; (5) – 10; (6) – 20 [18,20]. Электролит содержит 1,25 моль/дм³ Fe(CH₃SO₃)₂. Температура 298 К, pH 1,3

Увеличение твердости осадков при включении в их структуру частиц нанодисперсий в общем случае может быть связано с тремя различными эффектами [11,12,26,27]: упрочнением частицами («particle strengthening»), дисперсным упрочнением («dispersion strengthening») и упрочнением за счет измельчения зерна («grain refining» или же «Hall-Petch strengthening»). Упрочнение частицами связано с инкорпорацией в металлическую матрицу микрочастиц «посторонней» фазы при объемной доле последней более 20%; в этом случае соосаждающиеся частицы препятствуют деформации металлической матрицы и снижают пластическую деформацию. Дисперсионное упрочнение характерно для частиц дисперсной фазы с размером от 0,01 до 1 мкм при их объемной доле в покрытии 1–15% [26]. В этом случае частицы препятствуют движению дислокаций. Наконец, третий механизм

обусловлен тем, что частицы «посторонней» дисперсной фазы могут служить центрами кристаллизации для осаждающейся металлической матрицы, что, в конечном итоге, ведет к измельчению зерна и также приводит к торможению движений дислокаций, а, значит, и увеличению микротвердости. Как следует из расчетов, объемное содержание диоксида циркония в КЭП не превышает 15% [18–21]. Поэтому эффектом упрочнения частицами можно пренебречь, и повышение микротвердости КЭП Fe–ZrO₂ по сравнению с железными осадками обусловлено действием дисперсного упрочнения и упрочнения за счет измельчения зерен.

Электроосаждение КЭП Fe–TiO₂

Для получения КЭП железо-диоксид титана² использовали нанопорошок диоксида титана производства ЗАО «Промхимпермь» (рутил) со средним размером частиц 35 нм [28].

Седиментационный анализ дисперсии TiO₂ в электролите железнения показал, что явление агрегатирования наблюдается и в этом случае. Однако, в отличие от системы, содержащей диоксид циркония, в случае использования нанопорошка диоксида титана средний размер частиц несколько меньший – порядка 1 мкм. При этом ультразвуковая обработка суспензии (0,5–1,0 ч, 22,4 кГц, 340 Вт/дм³) не позволяет предотвратить агрегатирование (как и в случае диоксида циркония).

Как следует из данных, приведенных в табл. 4, содержание дисперсной фазы TiO₂ в покрытии снижается при повышении катодной плотности тока электроосаждения и возрастает при увеличении концентрации суспензии. Полученные зависимости аналогичны полученным при осаждении КЭП железо-диоксид циркония.

Таблица 4
Зависимость состава композиционного покрытия от плотности тока и концентрации TiO₂ в суспензии, содержащей 1,25 моль/дм³ Fe(CH₃SO₃)₂; pH 1,3; температура 298 К

Плотность тока осаждения, А/дм ²	Содержание TiO ₂ в осадке, мас.%					
	концентрация TiO ₂ в суспензии, г/дм ³					
	0,2	0,5	1	2	3	5
5	8,8	10,5	13,6	16,8	20	23,3
10	7,4	8,2	11,1	14	16,5	18,8
15	5,2	6,7	9,5	12	13,8	15,9
20	3,3	5,0	7,5	9,2	10,8	12,1

Отметим, что при равных концентрациях суспензии и плотностях тока содержание дис-

² В экспериментальной работе принимали участие к.т.н. Васильева Е.А. и Сменова И.В.

персной фазы в покрытиях Fe–TiO₂ оказалось существенно больше, чем в КЭП Fe–ZrO₂ (см. выше). По-видимому, это отличие обусловлено различиями в кинетических закономерностях электроосаждения КЭП Fe–TiO₂ и Fe–ZrO₂. Для проверки этого предположения основные кинетические параметры совместного осаждения железа и диоксида титана в метансульфонатной системе сопоставлены с аналогичными для процесса образования КЭП Fe–ZrO₂, исходя из допущения, что механизм и кинетика этих процессов описывается теорией Гуглиельми

Зависимости в координатах $\frac{C}{\alpha} = f(C)$ пред-

ставлены на рис. 7. Вычисленное на их основании значение адсорбционного коэффициента k оказалось равным 49,8. Отметим, что это значение существенно выше, чем для адсорбции частиц стабилизированного диоксида циркония на железе (28,6 – см. выше). Следовательно, в условиях электроосаждения композиционного покрытия адсорбция частиц TiO₂ на железной поверхности гораздо выше, чем частиц ZrO₂. Именно этим обстоятельством может быть обусловлено отмеченное выше большее содержание дисперсной фазы диоксида титана в осадке в сравнении с диоксидом циркония. В этой связи следует отметить, что изоэлектрические точки TiO₂ и ZrO₂ в водных растворах отличаются несущественно и близки к pH ~6 [10,29,30]. Поскольку в кислом электролите железнения частицы оксидов будут заряжены примерно одинаково, то электростатический фактор в равной степени способствует их адсорбции на отрицательно заряженной поверхности растущей железной матрицы. Следовательно, обнаруженные различия в значении k для сравниваемых систем, обусловлены специфическим факторами (например, меньшим размером частиц TiO₂ в суспензии и, соответственно их большей частичной концентрацией при одинаковой объемной концентрации [1,30]).

Результаты вычислений степени заполнения поверхности частицами диоксида титана сведены в табл. 5.

Из полученных данных вытекает, что так же, как и для случая электроосаждения КЭП железо-диоксид циркония, при электрохимическом синтезе покрытия Fe–TiO₂ степень заполнения поверхности слабо адсорбированными частицами диоксида титана выше, чем прочно адсорбированными, и увеличивается при повышении концентрации дисперсной фазы в суспензии. Кроме того, степень заполнения поверхности электрода слабо адсорбированными частицами заметно меньше, чем их доля, которая в конечном итоге включается в КЭП. Отсюда

следует, что процесс инкорпорации частиц TiO₂ контролируется скоростью перехода слабо адсорбированных частиц в прочно адсорбированное состояние.

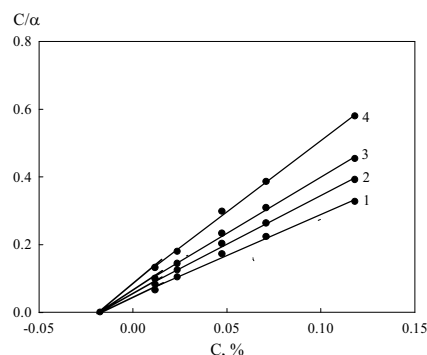


Рис. 7. Зависимости $\frac{C}{\alpha} = f(C)$ в координатах уравнения

(1) для электроосаждения композиционного покрытия Fe–TiO₂ при различных плотностях тока, А/дм²: (1) – 5; (2) – 10; (3) – 15; (4) – 20 [28]. Все электролиты содержат 1,25 моль/дм³ Fe(CH₃SO₃)₂. Температура 298 К, pH 1,3

Таблица 5

Вычисленные значения степени заполнения поверхности частицами TiO₂ за счет прочной и слабой адсорбции при различных концентрациях суспензии (температура 298 К; pH 1,3; 1,25 моль/дм³ Fe(CH₃SO₃)₂)

C, %	i, А/дм ²	σ, %	θ, %
0,012	5	30,42	17,92
	10	31,77	14,25
	15	32,69	11,79
	20	33,75	8,92
0,0246	5	41,82	22,65
	10	43,88	18,85
	15	45,24	16,34
	20	46,98	13,11
0,047	5	51,02	27,31
	10	53,87	23,25
	15	55,99	20,24
	20	59,06	15,86
0,071	5	53,19	31,75
	10	56,98	26,88
	15	60,05	22,95
	20	63,61	18,39
0,118	5	54,61	36,11
	10	59,74	30,11
	15	63,23	26,02
	20	68,05	20,39

На зависимости, построенной в координатах уравнения (3), имеются два линейных отрезка с разными наклонами – участок I при невысоких плотностях тока и участок II при более высоких плотностях тока (рис. 8). Тан-

генсы углов наклона этих отрезков на участках I и II равны $\sim 0,26$ и $\sim 0,80$. Таким образом, в случае электроосаждения КЭП Fe–TiO₂, (как и для описанного выше случая Fe–ZrO₂) справедливости соотношения $\left(1 - \frac{B}{A}\right) > 0$ и $B < A$. Это значит, что ионы железа (II), адсорбированные на поверхности частиц диоксида титана, разряжаются медленнее, чем ионы, находящиеся в объеме электролита. Таким образом, кинетические закономерности инкорпорации частиц TiO₂ и ZrO₂ в железную матрицу, осаждаемую из метансульфонатной электрохимической системы, аналогичны.

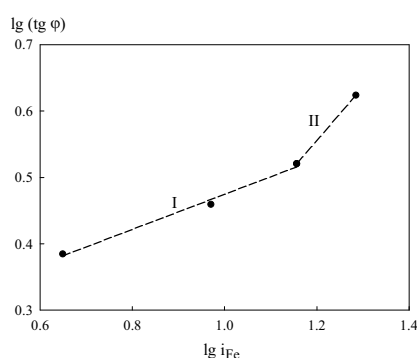


Рис. 8. Зависимость в координатах уравнения (3) для электроосаждения композиционного покрытия Fe–TiO₂. Электролиты содержат 1,25 моль/дм³ Fe(CH₃SO₃)₂. Температура 298 К, pH 1,3

Включение частиц TiO₂ в железную матрицу ведет к увеличению микротвердости покрытий (рис. 9). Отметим, что возрастание микротвердости покрытия при включении частиц диоксида титана в железную матрицу по порядку величины близко к обнаруженному для КЭП железо-диоксид циркония. Как отмечено выше, возможной причиной повышения микротвердости может быть эффект дисперсионного упрочнения.

Важнейшим свойством диоксида титана, определяющим в значительной степени большой интерес к нему, является его высокая фотокаталитическая активность [31]. Весьма перспективным является использование TiO₂ в процессах фотокаталитического разложения различных органических веществ в сточных водах [32,33]. Металлическая матрица композиционного электрохимического покрытия может оказаться удобным носителем для катализатора – диоксида титана, так как использование порошкообразного TiO₂ для очистки сточных вод связано с рядом очевидных технологических затруднений.

Для оценки фотокаталитической активности КЭП Fe–TiO₂ изучали кинетику модельной реакции деструкции красителя метилового оран-

жевого (МО) в щелочной среде [28]. Отметим, что в отсутствие ультрафиолетового излучения метиловый оранжевый в водном растворе самопроизвольно не разлагается. Фотохимическая деструкция МО под действием УФ-излучения заметно ускоряется при наличии катализатора – КЭП Fe–TiO₂ (рис. 10). Полученные кинетические кривые выпрямляются в координатах «логарифм концентрации МО, время», что позволяет сделать вывод о псевдопервом порядке реакции. Формальные константы скорости равны 0.0054 и 0.0098 мин⁻¹ для фотокаталитического разложения без катализатора и в присутствии катализатора Fe–TiO₂, соответственно.

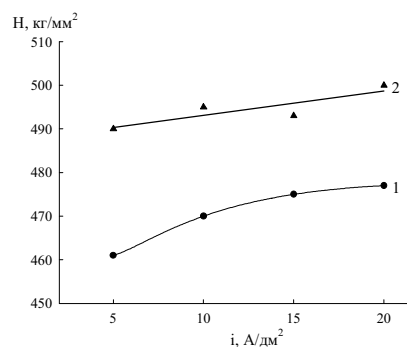


Рис. 9. Зависимость микротвердости железного покрытия (1) и КЭП Fe–TiO₂ (2) от плотности тока. Электролит содержит 1,25 моль/дм³ Fe(CH₃SO₃)₂ и 0,2 г/дм³ TiO₂ (при осаждении КЭП). Температура 298 К, pH 1,3

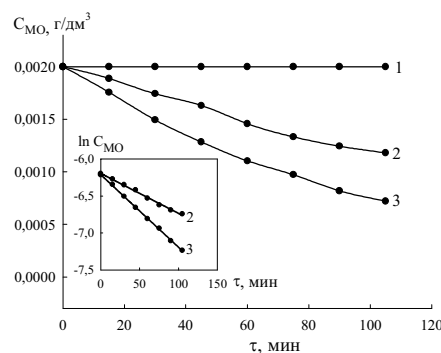


Рис. 10. Кинетические кривые разложения метилового оранжевого [28]: (1) в темноте; (2) под действием УФ-излучения без катализатора; (3) под действием УФ-излучения в присутствии катализатора – КЭП Fe/TiO₂ (10 мас.%)

Электроосаждение КЭП Ni–ZrO₂

Наполнение металлической матрицы композиционных электрохимических покрытий на основе никеля осуществляют, как правило, частицами тугоплавких материалов [1–5,8,10–13,24,34,35]. В большинстве случаев исследования КЭП на основе никеля осуществлялись с использованием сульфатного или сульфаматного электроли-

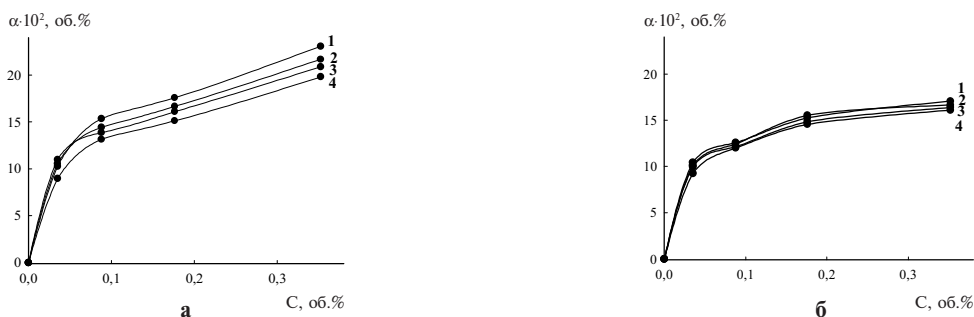


Рис. 11. Зависимость содержания диоксида циркония в покрытиях Ni-ZrO₂ от объемной концентрации ZrO₂ в метансульфонатном (а) и сульфатном (б) электролитах при различных плотностях тока, А/дм²: (1) –2; (2) –3; (3) – 5; (4) – 7. Все электролиты содержат 1 М Ni²⁺, 0,7 М Н₃ВО₃, 0,3 М NaCl. Температура 333 К, рН 3

тов. Нами впервые предпринята попытка получения никельсодержащих КЭП из метансульфонатных электрохимических систем³ [36].

Проведенные седиментационные исследования показали, что, как и для электролитов железения, в никельсодержащих системах изначально наноразмерный порошок диоксида циркония (31 нм) подвержен агрегации и наиболее вероятный радиус частиц как в метансульфонатном, так и в сульфатном электролитах составляет немногим менее 1 мкм. Характерно, что размер частиц диоксида циркония в метансульфонатном электролите несколько меньше, чем в сульфатном, что очевидно связано с большей валентностью сульфат-аниона, коагулирующее действие которого в качестве противоиона значительно выше, чем у метансульфонат-аниона.

Показано, что содержание ZrO₂ в композиционном покрытии на основе никелевой матрицы возрастает при увеличении объемной концентрации диоксида циркония в электролите (рис. 11), причем количество неметаллической фазы, которая попадает в осадки из метансульфонатного электролита выше, чем в случае сульфатного электролита.

Форма полученных зависимостей сходна с изотермой адсорбции Лэнгмюра, поэтому и в данном случае при интерперетации полученных данных можно воспользоваться моделью Гуглиelmi [24]. В данном случае оказалось удобным записать уравнение кинетической модели в виде:

$$\frac{C}{\alpha} = \frac{1}{kR} + \frac{(1+R)C}{R}, \quad (4)$$

где $R = \frac{nF\rho_m v_0}{Mi_0} e^{(B-A)\eta}$; остальные обозначения

пояснены выше.

Как видно из рис. 12, зависимости $\frac{C}{\alpha} = f(C)$

в соответствии с (4) являются линейными, что свидетельствует в пользу принятой модели Гуглиelmi. Из полученных зависимостей можно рассчитать значение константы адсорбционного равновесия. Например, при плотности тока 5 А/дм² для метансульфонатного электролита $k=12,72$, а для сульфатного электролита $k=23,66$.

Необходимо отметить, что в уравнении (4) концентрация частиц дисперсной фазы выражена в объемных процентах. Отсюда следует, что сопоставление значений константы равновесия адсорбции будет корректным только при условии постоянной дисперсности неметаллической фазы. Однако, как указано ранее, в сульфатном электролите происходит агрегация дисперсной фазы с образованием агломератов диоксида циркония несколько больших размеров, чем в метансульфонатном электролите. Таким образом, наблюдаемое отличие значений k может быть кажущимся и связанным с несопоставимыми условиями их агрегатирования.

Рассматриваемая кинетическая модель позволяет оценить величину константы B , характеризующую влияние перенапряжения, а следовательно и плотности тока электроосаждения металла на скорость инкорпорации инертных частиц. Для этого воспользуемся следующим выражением, получаемым в результате алгебраических трансформаций (1):

$$\lg \frac{1}{R} = \lg \left(\frac{M}{nF\rho_m v_0} \right) + \frac{B}{A} \lg i_0 + \left(1 - \frac{B}{A} \right) \lg i, \quad (5)$$

где $\frac{1}{R} = \frac{Mi_0}{nF\rho_m v_0} e^{(A-B)\eta} =$

$$= \frac{M}{nF\rho_m v_0} i_0 e^{A\eta \left(1 - \frac{B}{A} \right)} = \frac{M}{nF\rho_m v_0} i_0^{\frac{B}{A}} i^{\left(1 - \frac{B}{A} \right)}$$

³ В экспериментальной работе принимали участие к.х.н. Н.В. Амируллоева и к.х.н. И.В. Скарн.

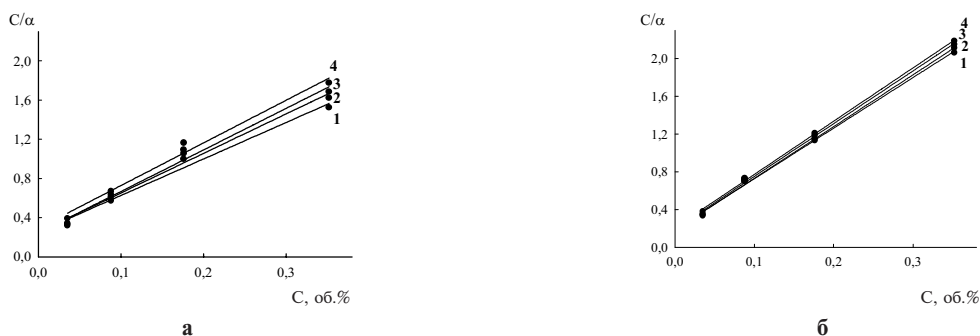


Рис. 12. Зависимости $\frac{C}{\alpha} = f(C)$, полученные для композиционных покрытий Ni-ZrO₂, электроосажденных

из метансульфонатного (а) и сульфатного (б) электролитов, при различных плотностях тока, А/дм²: (1) – 2; (2) – 3; (3) – 5; (4) – 7. Все электролиты содержат 1 М Ni²⁺, 0,7 М Н₃ВO₃, 0,3 М NaCl. Температура 333 К, рН 3

Из тангенса угла наклона зависимостей построенных в координатах $\lg(1/R) = f(\lg(i))$ можно определить величину В/А (рис. 13). В случае метансульфонатного электролита В/А=0,88, а для сульфатного электролита В/А = 0,95. По-

$$\text{скольку } A = -\frac{2,3RT}{\alpha nF}$$

и при электроосаждении никеля в условиях эксперимента эта величина является постоянной независимо от типа электролита, то полученные соотношения указывают на отличие коэффициентов В для метансульфонатного и сульфатного электролитов. При этом разность между В и А в случае метансульфонатного электролита больше, чем для сульфатного электролита. Это указывает на большую зависимость вероятности внедрения частиц ZrO₂ в металлическую матрицу от плотности тока. На эту вероятность влияет кристаллизационное давление, которое приводит к удалению частиц с поверхности, и время нахождения частиц на поверхности, определяемое энергией адсорбции частиц [37]. Увеличение скорости осаждения металлической матрицы приводит к усилению эффекта вытеснения инертных частиц с поверхности [38]. С другой стороны, изменение потенциала электрода приводит к некоторому изменению заряда его поверхности и, поскольку никелевый катод заряжен отрицательно, возможно определенное усиление электростатического притяжения между катодом и положительно заряженными частицами ZrO₂, что может приводить к увеличению среднего времени нахождения частиц на поверхности электрода. Суммарное действие этих двух противоположных эффектов по-разному проявляется в метансульфонатном и сульфатном электролитах, отличающихся размером инертных частиц, константами устойчивости соответствующих ацидокомплексов и способностью специфически адсорбироваться на диоксиде циркония сульфат- и метансульфонат-анионов.

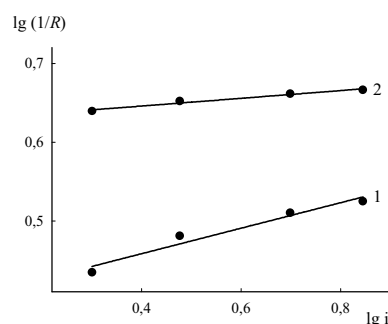


Рис. 13. Билогарифмические зависимости 1/R от плотности тока осаждения композитов Ni-ZrO₂:

(1) – из метансульфонатного электролита;
(2) – из сульфатного электролита

Модифицирование никелевых покрытий диоксидом циркония ожидаемо приводит к изменению микротвердости осадков, которая увеличивается при возрастании концентрации дисперсной фазы в метансульфонатном электролите (рис. 14,а). Увеличение плотности тока осаждения вызывает заметное увеличение микротвердости, что характерно как для «чистого» никеля, так и для КЭП. Такие же закономерности справедливы и для сульфатного электролита (рис. 14,б), однако здесь получаемые покрытия обладают меньшей микротвердостью при прочих одинаковых условиях.

Увеличение микротвердости нанокompозитов Ni-ZrO₂ по сравнению с никелевыми осадками, по-видимому, связано с тем, что инертные частицы ZrO₂, которые находятся вблизи поверхности катода, адсорбируются на местах роста никелевых зерен, изменяя закономерности их формирования, и, соответственно, микроструктуру никелевой матрицы. Более высокие значения микротвердости, отвечающей осадкам, полученным из метансульфонатного электролита, обусловлены большим содержанием дисперсной фазы в покрытиях и, как следствие,

значительным количеством дефектов кристаллической решетки.

2. Электроосаждение КЭП из истинных растворов

Электроосаждение КЭП Ni–CeO₂

Отмечаемый в последнее время интерес к церий-содержащим никелевым композитам обусловлен их высокими коррозионной стойкостью и механическими свойствами таких покрытий [39–45]. Кроме того, композиты Ni–CeO₂ рассматриваются как перспективные каталитические материалы, поскольку они проявляют высокую активность в реакции разложения метана [46] и выделения водорода [47].

«Традиционный» метод получения композиционных электролитических покрытий из электролитов, содержащих дисперсную фазу CeO₂, сопряжен с рядом технологических трудностей. В частности, для разрушения агломератов, образующихся при коагуляции дисперсий в электролите, обычно используют ультразвуковую обработку растворов и эффективные дисперсанты, а для равномерного распределения частиц в электролите и интенсификации внедрения их в покрытие требуется перемешивание. Альтернативным способом осаждения композиционных покрытий может служить электролиз электролита никелирования, содержащего водорастворимую соль электрохимически неактивного металла, гидроксидно-оксидная форма которого образуется в приэлектродном пространстве при повышении pH, происходящем в результате протекания сопутствующей реакции с участием доноров протонов. Опираясь на эту идею, авторы [48–50] получили композиционное покрытие с высоким содержанием частиц оксида церия из электролитов никелирования, содержащих хлорид церия(III). Используемые электролиты были сильно разбавлены по ионам никеля(II), скорость осаждения покрытий из них слишком мала, а толщина получаемых осадков не превышала 1 мкм. В связи

с этим такие низкоконцентрированные электролиты не имеют перспектив практического использования. Учитывая это, нами была предпринята попытка получить подобные церий-содержащие покрытия из метансульфонатных электролитов, концентрация которых по соли никеля близка к типичной для промышленных систем.

Электроосаждение КЭП никель-диоксид церия проводили⁴ из метансульфонатного электролита, содержащего 1 М Ni(CH₃SO₃)₂, 0,30 М NaCl, 0,70 М Н₃ВО₃ и варьируемое количество ионов церия(III) в растворе при pH 3 и T=333 К [51].

Электролитические покрытия, полученные из метансульфонатных электролитов никелирования, содержащих ионы церия(III), представляют собой равномерные, компактные светло-серые осадки. Рентгенофлуоресцентные спектры таких покрытий указывают на то, что они состоят из никелевой матрицы и включений соединений церия (рис. 15).

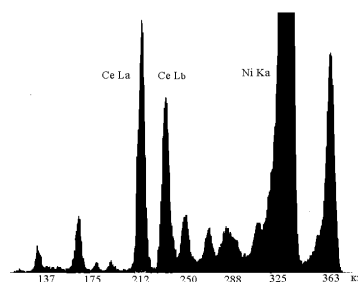


Рис. 15. Рентгенофлуорограмма церий-содержащего никелевого покрытия, полученного при $i=7$ А/дм² из метансульфонатного электролита никелирования с добавкой 5 ммоль/дм³ Ce³⁺ [51]

Внедрение церия в покрытия, очевидно, происходит в виде его оксидных и гидроксидных соединений, которые могут образовываться в приэлектродном пространстве по реакции:

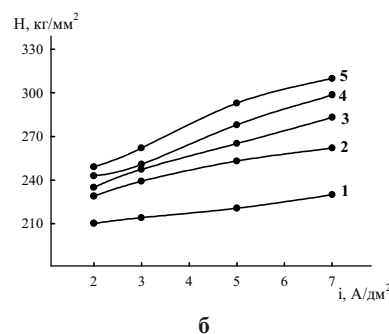
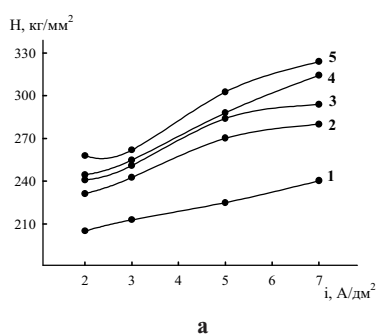
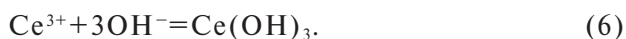
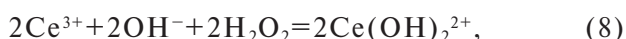


Рис. 14. Влияние катодной плотности тока на микротвердость композиционных покрытий Ni–ZrO₂, полученных из метансульфонатного (а) и сульфатного (б) электролитов никелирования, содержащих ZrO₂, г/дм³: (1) – 0; (2) – 2; (3) – 5; (4) – 10; (5) – 20

⁴ В экспериментальной работе принимали участие к.х.н. И.В. Скнар и Ткач И.Г.



Последнее становится возможным вследствие повышения рН приэлектродного слоя в результате протекания на катоде реакции выделения водорода, сопровождающей электроосаждение металла. Наличие в приэлектродном пространстве растворенного кислорода создает предпосылки к образованию помимо $\text{Ce}(\text{OH})_3$ (реакция (6)) также и водорастворимых гидроксокомплексов церия(IV) по уравнениям [52–54]:



которые взаимодействуют с гидроксид-ионами с образованием малорастворимого диоксида церия:



Следовательно, церий встраивается в никелевые осадки в виде оксидных соединений церия(III) и церия(IV), что подтверждают также данные, приведенные в [48].

Содержание церия в осадках, определенное по интенсивности соответствующих пиков рентгенофлуорограмм, зависит от концентрации ионов в электролите и условий проведения электролиза. Увеличение концентрации ионов церия(III) приводит к возрастанию соединений церия в осадках (рис. 16). При повышении плотности тока осаждения покрытий наблюдается обогащение композита соединениями церия, причем температура электролиза оказывает существенное влияние на характер этих зависимостей. При температуре 313 К повышение плотности тока сопровождается довольно слабым изменением состава композита, в то время как при температуре 333 К эта зависимость становится достаточно заметной.

Полученные данные следует интерпретировать исходя из того, что неметаллическая фаза

композиционных покрытий синтезируется в процессе электролиза в соответствии с уравнениями (6)–(9) непосредственно на поверхности электрода. В этом случае, концентрация гидроксидно-оксидных частиц зависит от концентрации ионов церия(III) и рН в приэлектродном пространстве. Увеличение суммарной плотности тока приводит к ускорению парциальной реакции выделения водорода, сопровождающейся образованием гидроксид-ионов. Повышение концентрации последних в приэлектродном пространстве способствует увеличению концентрации труднорастворимых церий-содержащих частиц вблизи катодной поверхности, что приводит к обогащению ими никелевой матрицы. Повышение температуры вызывает увеличение скоростей диффузии ионов церия(III) к катоду и реакции гидроксообразования (6)–(8) на электродной поверхности, а также смещает равновесие гидролиза ионов церия(III) в сторону образования гидроксидных соединений. Очевидно, благодаря этим эффектам концентрация включаемых в композит частиц в приэлектродном пространстве при увеличении температуры возрастает. Это и обуславливает наблюдаемый рост содержания оксидов церия в осадках с температурой. В тоже время, содержание церия в осадках, полученных в области низких плотностей тока в присутствии в электролите малых концентраций ионов церия(III), при температуре 313 К выше, чем при температуре 333 К, что по-видимому связано с изменением соотношения парциальных токов выделения никеля и водорода.

Сопоставление морфологии покрытий, полученных из чистого метансульфонатного электролита никелирования и электролита, содержащего ионы церия(III) показало, что при сохранении формы зерен, размер их для чистого никеля несколько больший, чем для композиционного покрытия [51]. Увеличение плотности тока приводит к изменению формы зерен никелевых и композиционных осадков с пирамидальной на двугранную. Кроме того, измель-

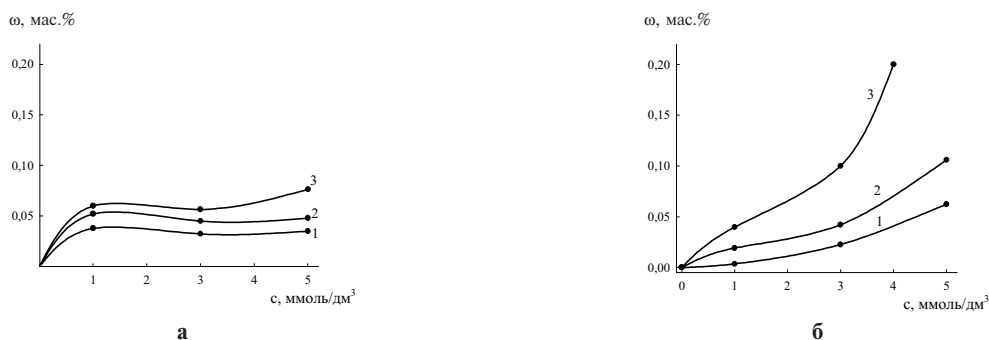


Рис. 16. Содержание церия в композиционных покрытиях на основе никеля в зависимости от концентрации ионов церия(III) в электролите при различной температуре, К: (а) 313, (б) 333 [51].

Плотность тока, А/дм²: (1) – 2, (2) – 5, (3) – 7

чение зерен покрытия, полученного из церий-содержащего электролита, становится более выраженным. Такое существенное влияние ионов церия(III) на морфологию поверхности получаемых покрытий, по-видимому, связано с тем, что внедрение церий-содержащих частиц в осадки вызывает заметные изменения их структуры. Так, покрытия, осажденные при плотности тока 5 А/дм^2 в присутствии $3 \text{ ммоль/л Ce}^{3+}$, характеризуются меньшим размером кристаллитов и большей плотностью дислокаций ($L=100,2 \text{ нм}$; $D=9,19 \cdot 10^{10} \text{ 1/см}^2$) в сравнении с никелевыми осадками, полученными из электролита без добавки соединений церия ($L=126,6 \text{ нм}$; $D=5,97 \cdot 10^{10} \text{ 1/см}^2$). Параметр решетки, при этом изменяется незначительно ($3,5226 \text{ \AA}$ и $3,5246 \text{ \AA}$, соответственно). Последнее свидетельствует о сохранении композитом базовой структуры, претерпевающей, однако, определенные искажения.

Введение ионов церия(III) в метансульфонатный электролит приводит к заметному увеличению микротвердости покрытий, которая возрастает с концентрацией ионов церия(III) в электролите и плотности тока (рис. 17). Отметим, что значения микротвердости осадков, полученных в присутствии в электролите 5 ммоль/дм^3 ионов церия(III) превышают соответствующие значения для индивидуального никелевого покрытия почти в два раза.

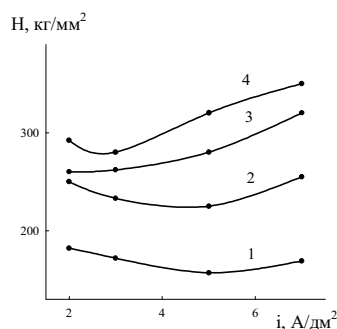


Рис. 17. Зависимость микротвердости композиционных покрытий на основе никеля от плотности тока осаждения из электролита содержащего различное количество ионов Ce^{3+} , ммоль/дм³: (1) – 0; (2) – 1; (3) 3; (4) 5 [51]

Образующиеся в приэлектродном пространстве гидроксидно-оксидные частицы церия относятся к наноразмерным, что подтверждают данные работы [48], согласно которым размер этих частиц составляет около 6 нм. Очевидно, наноразмерные церий-содержащие оксидные частицы перед встраиванием в покрытие адсорбируются на активных зародышах никеля, что приводит к ингибированию роста кристал-

лов никеля и образованию мелкокристаллического осадка. Кроме того, адсорбция таких наночастиц на границе кристаллитов затрудняет выход дислокаций на поверхность и способствует формированию искаженной кристаллической структуры покрытий. Это, в свою очередь, наряду с уменьшением размера кристаллитов, приводит к увеличению микротвердости получаемых осадков. Такое объяснение наблюдаемых эффектов хорошо согласуется с известными теориями дисперсионного упрочнения и упрочнения за счет измельчения зерна, описываемого уравнением Холла-Петча [55,56].

Электроосаждение КЭП хром-углерод

Известно, что из электролитов хромирования на основе Cr(III) , содержащих различные органические компоненты, осаждаются покрытия, содержащие определенное количество углерода [57–59]. Согласно данным [59], все особенности в коррозионном и электрохимическом поведении гальванопокрытий, полученных из электролитов на основе соединений Cr(III) , могут быть связаны с наличием в них карбидов хрома. Формирование карбидной фазы при электроосаждении хрома в присутствии добавки оксалатов обусловлено высокой электрокаталитической активностью свежесформированной поверхности металла. В [60] с использованием комплекса методов трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM), электронной дифракции локальной области (SAED), электронного микроанализа (EPMA) и рентгеновской дифракции (XRD) было обнаружено, что покрытия, получаемые из электролита хромирования на основе Cr(III) , содержащего муравьиную кислоту, представляют собой аморфную фазу с включениями нанокристаллитов графита, карбида Cr_{23}C_6 и хрома с ОЦК решёткой.

Таким образом, хром-углеродные осадки, получаемые из электролитов на основе Cr(III) , являются наноконпозиционными материалами с комплексом ценных физико-химических характеристик. В цикле наших исследований [61–70] были рассмотрены закономерности кинетики формирования хром-углеродных гальваносадков, а также исследованы структура и свойства КЭП данного типа⁵. Электроосаждение покрытий проводили из электролитов, содержащих (моль/дм³): 1 Cr(III) , $0 \div 1,0 \text{ HCOOH}$, $0 \div 1,0 \text{ CO(NH}_2)_2$, $0,15 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $0,3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $0,5 \text{ H}_3\text{BO}_3$ и $3,47 \cdot 10^{-4}$ (т.е. $0,1 \text{ г/дм}^3$) додецилсульфата натрия. В качестве источника ионов Cr(III) в электролите использовали сульфат хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или основной сульфат хрома Cr(OH)SO_4 .

⁵ В экспериментальной работе принимали участие к.т.н. Гордиенко В.О. и к.т.н. Васильева Е.А.

С использованием методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии тлеющего разряда с непрерывным ионным травлением поверхности потоком ионов аргона было обнаружено [62], что осадки, наряду с металлическим хромом, содержат в своем составе углерод, кислород и азот, однако содержание двух последних компонентов ничтожно мало. В спектрах РФЭС пик C1s, соответствующий энергии связи электронов 282,7 эВ, свидетельствует о том, что углерод в гальваническом осадке находится в карбидной форме.

Как следует из данных рис. 18, содержание углерода в осадке при прочих постоянных условиях практически не зависит от концентрации муравьиной кислоты в растворе, но линейно растет при повышении концентрации карбамида (до ~0,5 М). Дальнейшее увеличение количества CO(NH₂)₂ в электролите не приводит к заметному изменению содержания углерода в покрытии.

На дифрактограммах осадков Cr-C, полученных из исследуемых электролитов, наблюдаются широкие пики, соответствующие металлическому хрому, а также слабые рефлексы карбида Cr₂₃C₆. Возникновение на дифрактограммах размытых гало свидетельствует о наличии структурных элементов, размер которых сопоставим или меньше длины волны рентгеновского излучения. Размер нанокристаллитов в хром-углеродном осадке определяли с использованием метода малоугловой рентгеновской дифракции. На рентгенограммах малоуглового рассеяния для хром-углеродных осадков наблюдается заметное рассеяние рентгеновского излучения в области 2θ порядка 0,5–2,0° [62,63]. Обработку этих данных проводили, используя уравнение Гинье [71].

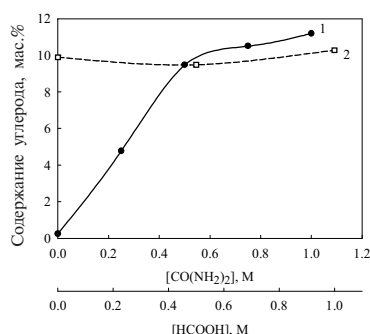


Рис. 18. Зависимость содержания углерода: (1) от концентрации CO(NH₂)₂ (при содержании муравьиной кислоты 0,5 М), (2) от концентрации НСООН (при содержании карбамида 0,5 М) [68]. Электролиты также содержат, моль/дм³: 0,5 Cr₂(SO₄)₃·6H₂O, 0,5 H₃BO₃, 0,15 Al₂(SO₄)₃·18H₂O, 0,3 Na₂SO₄, 3,47·10⁻⁴ C₁₂H₂₅SO₄Na. Плотность тока 35 А/дм², рН 1,5, температура 308 К

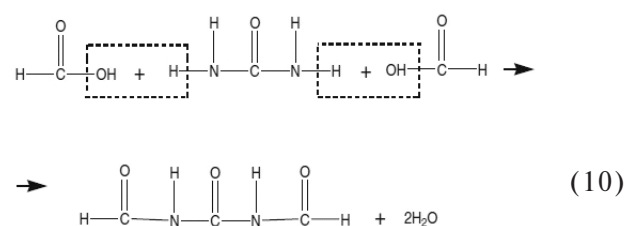
Повышение плотности тока осаждения приводит к уменьшению размеров нанокристаллитов (табл. 6). Обнаруженный эффект может быть связан с тем, что при увеличении плотности тока скорость образования зародышей увеличивается в большей степени, нежели возрастает скорость их роста; в результате, конечный размер нанокристаллитов уменьшается.

Таблица 6
Влияние плотности тока на размер нанокристаллитов в структуре хром-углеродного осадка; рН 1,5; Т=308 К

Плотность тока, А/дм ²	R ₀ , нм
30	3,9
35	3,5
40	3,1

На основании комплекса полученных экспериментальных и литературных можно утверждать, что структура осадков Cr-C, полученных из электролита, содержащего карбамид и муравьиную кислоту, представляет собой композиционный материал – аморфную хром-углеродную матрицу с включениями нанокристаллитов «чистого» хрома и его карбида Cr₂₃C₆ [62,63,67, 69].

При анализе данных по электроосаждению покрытия хром-углерод следует учитывать, что в соответствии с результатами исследований [72] в электролите хромирования, содержащем одновременно муравьиную кислоту и карбамид, возможно образование N,N'-диформилкарбамида (так называемого «вторичного лиганда» – «secondary ligand»), формирующегося при химическом взаимодействии:

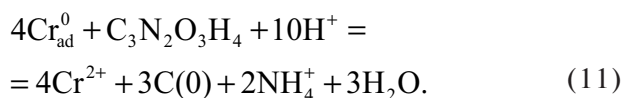


Следует отметить также, что методика синтеза N,N'-диформилкарбамида в водном растворе при комнатной температуре в результате непосредственного взаимодействия карбамида и муравьиной кислоты по реакции (10) защищена патентом США [73], причем отмечается, что ионы переходных металлов могут являться катализаторами обсуждаемого химического взаимодействия.

Детальный анализ данных по кинетике парциальных электрохимических процессов, протекающих в данной электрохимической систе-

ме при осаждении покрытия хром-углерод показал [66,68], что комплекс полученных экспериментальных данных (в частности, неизменность коэффициента разделения реакций осаждения хрома и углерода при варьировании потенциала в растворах различного состава) позволяет прийти к заключению о том, что парциальная поляризационная кривая гипотетического фарадеевского процесса осаждения «карбидного» углерода по каким-то причинам хорошо воспроизводит ход поляризационной кривой электроосаждения хрома на всех участках последней. Другими словами, скорость реакции соосаждения углерода в сплав определяется скоростью электроосаждения хрома.

На наш взгляд, объяснение этому явлению можно дать, если допустить, что реакция деструкции органических соединений, приводящая к включению углерода в сплав хром-углерод, не является непосредственно электрохимической стадией. По-видимому, образование «карбидного» углерода при образовании осадка Cr–C может проходить в результате того, что часть образовавшихся в результате разряда ионов Cr(II) активных ад-атомов хрома химически взаимодействует с углеродом, содержащимся в адсорбированной на поверхности катода частице «вторичного лиганда» – N,N'-диформилкарбамида:



Образовавшийся углерод включается в структуру осадка, а ионы Cr²⁺ могут вновь принимать участие в электрохимической реакции осаждения хрома. Следует отметить, что включение углерода в состав покрытия затрудняет поверхностную диффузию ад-атомов хрома и препятствует росту зародышей кристаллической фазы, что, по всей видимости, и является причиной формирования нанокристаллической структуры покрытий [66,68].

С позиции предлагаемого механизма скорость включения «карбидного» углерода в осадок будет определяться, главным образом, степенью заполнения поверхности катода адсорбированными органическими частицами, а также концентрацией ад-атомов хрома. В таком случае скорость соосаждения углерода зависит от скорости образования ад-атомов металла и не должна непосредственно зависеть от электродного потенциала, а также от присутствия фторидов в растворе, объёмного значения pH, и т.п., что согласуется с экспериментальными данными.

Отметим, что предлагаемый механизм находится в согласии с высказывавшимися ранее

идеями относительно высокой электрокаталитической активности осаждающегося хрома в отношении процессов с участием органических компонентов раствора [74].

По микротвердости хром-углеродные композиционные электрохимические покрытия, полученные из электролита на основе солей Cr(III), не уступают осадкам, образующимся из «традиционного» хромовокислого электролита, а по своим триботехническим характеристикам и коррозионной устойчивости в кислой среде – заметно их превосходят [62,63,69,70]. Применение импульсного электролиза позволяет увеличить микротвердость осадков, а также приводит к уменьшению коэффициента трения хром-углеродного покрытий и к возрастанию их износостойкости [65,67].

Композиционное покрытие хром-углерод, представляющее собой аморфную металлическую матрицу с включениями нанокристаллитов хрома и карбида хрома, очевидно, является термодинамически метастабильным и при термообработке претерпевает различные структурные преобразования (кристаллизация и рекристаллизация) [36]. При этом заметно меняются различные свойства этих осадков. Показано, что при температуре термообработки ≈623 К начинается формирование кристаллической фазы карбида хрома Cr₂₃C₆. При температуре ≈833 К происходит фазовый переход Cr₂₃C₆ → Cr₇C₃ → Cr₃C₂, т.е. образование карбидов с большим содержанием углерода. Эти структурные преобразования приводят к соответствующим изменениям микротвердости покрытий (рис. 19).

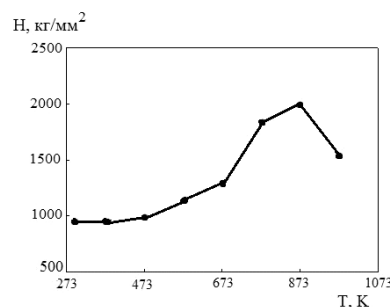


Рис. 19. Зависимость микротвердости композиционного покрытия хром-углерод от температуры термообработки

Заключение

Таким образом, электрохимический синтез композиционных покрытий может быть осуществлен по двум принципиально различным механизмам. Первый предполагает использование суспензионных электролитов, когда включающиеся в металлическую матрицу частицы неметаллической фазы изначально находятся в объеме раствора. В таком случае кинетика электрохимического соосаждения зачастую может быть

удовлетворительно описана теорией, развитой Гуглиельми.

По второму механизму частицы неметаллической фазы непосредственно образуются *in situ* в ходе электролиза и затем включаются в структуру гальваноосадка. Формирование этой неметаллической фазы может быть результатом образования частиц гидроксида (или оксида) в приэлектродном слое в результате увеличения pH_s за счет электровыделения водорода на катоде. Альтернативным вариантом может быть химическое взаимодействие органических компонентов электролита со свежесформированной поверхностью металла, что приводит к формированию частиц дисперсной фазы (карбиды).

Инкорпорация частиц дисперсной фазы в металлическую матрицу существенно улучшает различные физико-химические свойства осадков (микротвердость, износостойкость, коррозионную стойкость, фотокаталитическую активность и т.д.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol.201. – P.371-383.
2. *Fundamental aspects and applications of electrodeposited nanostructured metals* / P.L. Cavallotti, L. Nobili, S. Franz, A. Vicenzo // *Pure and Applied Chemistry*. – 2011. – Vol. 83. – No.2. – P.281-294.
3. Walsh F.C., Ponce de Leon C. A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. – 2014. – Vol.92. – No.2. – P.83-98.
4. Musiani M. Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials science // *Electrochimica Acta*. – 2000. – Vol.45. – No.20. – P.3397-3402.
5. Tseluikin V.N. Composite electrochemical coatings: Preparation, structure, properties // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2009. – Vol.45. – P.312-326.
6. Pan B., Fang X., Tian Y. Electrodeposition of Fe-diamond composite material for manufacture of diamond tools // *Applied Mechanics and Materials*. – 2010. – Vol.37-38. – P.98-401.
7. *Effects of parallel magnetic field on electrodeposition behavior of Fe/nano-Si particles composite electroplating* / Zhou P., Zhong Y., Wang H., Long Q., Li F., Sun Z., Dong L., Fan L. // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol.282. – P.624-631.
8. Thiemig D., Bund A. Characterization of electrodeposited Ni-TiO₂ nanocomposite coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Vol.202. – P.2976-2984.
9. Bahadormanesh B., Dolati A. The kinetics of Ni-Co/SiC composite coatings electrodeposition // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol.504. – P.514-518.
10. Wang S.-C., Wei W.-C.J. Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite // *Materials Chemistry and Physics*. – 2003. – Vol.78. – P.574-580.
11. *Fabrication and characterization of Ni-ZrO₂ composite nano-coatings by pulse electrodeposition* / W. Wang, F.-Y. Hou, H. Wang, H.-T. Guo // *Scripta Materialia*. – 2005. – Vol.53. – P.613-618.
12. Hou F., Wang W., Guo H. Effect of the dispersibility of ZrO₂ nanoparticles in Ni-ZrO₂ electroplated nanocomposite coatings on the mechanical properties of nanocomposite coatings // *Applied Surface Science*. – 2006. – Vol.252. – P.3812-3817.
13. *Self cleaning behaviour of Ni/nano-TiO₂ metal matrix composites* / Spanou S., Kontos A.I., Siokou A., Kontos A.G., Vaenas N., Falaras P., Pavlatou E.A. // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol.105. – P.324-332.
14. *Behavior of Fe/nano-Si particles composite electrodeposition with a vertical electrode system in a static parallel magnetic field* / Zhou P., Zhong Y., Wang H., Fan L., Dong L., Li F., Long Q., Zheng T. // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol.111. – P.126-135.
15. *Электроосаждение железа из сульфатного и метансульфонатного растворов* / Васильева Е.А., Гречанюк А.А., Сменова И.В., Проценко В.С., Данилов Ф.И. // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2013. – № 2. – С.118-120.
16. *Environmental benefits of methanesulfonic acid* / M.D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney // *Green Chemistry*. – 1999. – Vol.1. – No.6. – P.127-140.
17. Walsh F.C., Ponce de Leyn C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol.259. – P.676-697.
18. *Электроосаждение композиционных покрытий Fe-ZrO₂ (+3% Y₂O₃)* / Ф.И. Данилов, Е.А. Васильева, И.В. Сменова, В.С. Проценко // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2013. – № 6. – С.111-114.
19. *Кинетические закономерности осаждения композиционных гальванопокрытий Fe-ZrO₂ (+3% Y₂O₃)* / Ф.И. Данилов, В.С. Проценко, Е.А. Васильева, И.В. Сменова // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2014. – № 1. – С.144-148.
20. *Electrodeposition of hard iron-zirconia dioxide composite coatings from a methanesulfonate electrolyte* / Vasil'eva E.A., Smenova I.V., Protsenko V.S., Konstantinova T.E., Danilov F.I. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2013. – Vol.86. – No.11. – P.1735-1740.
21. *Electrodeposition of Fe and composite Fe/ZrO₂ coatings from a methanesulfonate bath* / Protsenko V.S., Vasil'eva E.A., Smenova I.V., Baskevich A.S., Danilenko I.A., Konstantinova T.E., Danilov F.I. // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2015. – Vol.51. – No.1. – P.65-75.
22. *ESR investigation of yttria stabilized zirconia powders with nanosize particles* / Slipenyuk A.M., Glinchuk M.D., Bykov I.P., Ragulya A.V., Klimenko V.P., Konstantinova T.E., Danilenko I.A. // *Ferroelectrics*. – 2004. – Vol.298. – P.289-296.
23. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия,

1989. – 464 с.

24. *Guglielmi N.* Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths // *Journal of the Electrochemical Society.* – 1972. – Vol.119. – No.8. – P.1009-1012.

25. *Berçot P., Peca-Mucoz E., Pagetti J.* Electrolytic composite Ni-PTFE coatings: an adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation // *Surface and Coatings Technology.* – 2002. – Vol.157. – P.282-289.

26. *Mokabber T., Rastegari S., Razavizadeh H.* Effect of electroplating parameters on properties of Zn-nano-TiO₂ composite coatings // *Surface Engineering.* – 2013. – Vol.29. – No.1. – P.41-45.

27. *Effect of SiC concentration in electrolyte on Ni-SiC composite coatings properties / E. Aghaie, A. Najafi, H. Maleki-Ghaleh, H. Mohebi // Surface Engineering.* – 2013. – Vol.29. – No.3. – P.177-182.

28. *Electrodeposition of iron/titania composite coatings from methanesulfonate electrolyte / V.S. Protsenko, E.A. Vasil'eva, I.V. Smenova, F.I. Danilov // Russian Journal of Applied Chemistry.* – 2014. – Vol.87. – No.3. – P.283-288.

29. *Wei W.-C.J., Wang S.-C., Ho F.Y.* Electrokinetic properties of colloidal zirconia powders in aqueous suspension // *Journal of the American Ceramic Society.* – 1999. – Vol.82. – No.12. – P.3385-3392.

30. *Electrodeposition PbO₂-TiO₂ and PbO₂-ZrO₂ and its physicochemical properties / Velichenko A.B., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V., Velichenko Yu.A., Devilliers D. // Materials Chemistry and Physics.* – 2012. – Vol.131. – P.686-693.

31. *Diebold U.* The surface science of titanium dioxide // *Surface Science Reports.* – 2003. – Vol.48. – P.53-229.

32. *Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania / Lachheb H., Puzenat E., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Herrmann J.-M. // Applied Catalysis B: Environmental.* – 2002. – Vol.39. – P.75-90.

33. *Zhang H., Chen G., Bahnmann D.* Photoelectrocatalytic materials for environmental applications // *Journal of Materials Chemistry.* – 2009. – Vol.19. – P.5089-5121.

34. *Vereecken P.M., Shao I., Searson P.C.* Particle codeposition in nanocomposite films // *Journal of the Electrochemical Society.* – 2000. – Vol.147. – No.7. – P.2572-2575.

35. *Maurin G., Lavanant A.* Electrodeposition of nickel/silicon carbide composite coatings on a rotating disc electrode // *Journal of Applied Electrochemistry.* – 1995. – Vol.25. – No.12. – P.1113-1121.

36. *Новітні технології нанесення наноструктурованих гальванопокриттів на основі перехідних металів / Ф. Данилов, В. Проценко, Ю. Скар, О. Васильєва // Фізико-хімічна механіка матеріалів.* – 2014. – №10. – Т.1. – С.209-214.

37. *Гамбург Ю.Д.* Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. – 384 с.

38. *Eroglu D., West A.C.* Mathematical modeling of Ni/SiC co-deposition in the presence of a cationic dispersant // *Journal of the Electrochemical Society.* – 2013. – Vol.160. – No.9. – P. D354-D360.

39. *Sen R., Das S., Das K.* Effect of stirring rate on the

microstructure and microhardness of Ni-CeO₂ nanocomposite coating and investigation of the corrosion property // *Surface and Coatings Technology.* – 2011. – Vol.205. – P.3847-3855.

40. *Microstructure and corrosion resistance of laser clad coatings with rare earth elements / Wang K.L., Zhang Q.B., Sun M.L., Wei X.G., Zhu Y.M. // Corrosion Science.* – 2001. – Vol.43. – No.2. – P.255-267.

41. *Synthesis and properties of electrodeposited Ni/ceria nanocomposite coatings / Aruna S.T., Bindu C.N., Ezhil Selvi V., William Grips V.K., Rajam K.S. // Surface and Coatings Technology.* – 2006. – Vol.200. – P.6871-6880.

42. *Zhou X., Shen Y.* Beneficial effects of CeO₂ addition on microstructure and corrosion behavior of electrodeposited Ni nanocrystalline coatings // *Surface and Coatings Technology.* – 2013. – Vol.235. – P.433-446.

43. *Effect of Ag and CeO₂ on friction and wear properties of Ni-base composite at high temperature / Li J., Xiong D., Huang Z., Kong J., Dai J. // Wear.* – 2009. – Vol.267. – P.576-584.

44. *Rare earth effect on the microstructure and wear resistance of Ni-based coatings / Z. Zhang, X. Lu, B. Han, J. Luo // Materials Science and Engineering: A.* – 2007. – Vol.454-455. – P.194-202.

45. *Han B., Lu X.* Tribological and anti-corrosion properties of Ni-W-CeO₂ coatings against molten glass // *Surface and Coatings Technology.* – 2008. – Vol.202. – P.3251-3256.

46. *Cerium oxide promoted Ni/MgO catalyst for the synthesis of multi-walled carbon nanotubes / Yang W., Chu W., Jiang C., Wen J., Sun W. // Chinese Journal of Catalysis.* – 2011. – Vol.32. – No.8. – P.1323-1328.

47. *Impact of synthesis temperature on hydrogen storage and emission from Ni/Ce composite oxides / Tang L.P., Diamond L., MacDonald M., Mcmillan B.G., Morrow J., Spicer M.D., Berlouis L.E.A., Weston M. // International Journal of Hydrogen Energy.* – 2009. – Vol.34. – P.7296-7305.

48. *Electrodeposition of Ni/ceria composites: an in situ visible reflectance investigation / H. Hassannejad, C. Mele, T. Shahrabi, B. Bozzini // Journal of Solid State Electrochemistry.* – 2012. – Vol.16. – No.11. – P.3429-3441.

49. *Hassannejad H., Shahrabi T.* Economical deposition of Ni high cerium oxide nanocomposite coatings // *Surface Engineering.* – 2012. – Vol.28. – No.6. – P.418-423.

50. *EIS study of nano-crystalline Ni-cerium oxide coating electrodeposition mechanism / H. Hassannejad, T. Shahrabi, M. Jafarian, A.S. Rouhaghdam // Journal of Alloys and Compounds.* – 2011. – Vol.509. – P.1924-1930.

51. *Electrodeposition of nickel-based nanocomposite coatings from cerium(III)-ion-containing methanesulfonate electrolytes / F.I. Danilov, Yu.E. Sknar, I.G. Tkach, I.V. Sknar // Russian Journal of Electrochemistry.* – 2015. – Vol.51. – No.4. – P.294-298.

52. *Arenas M.A., de Damborenea J.J.* Growth mechanism of cerium layers on galvanized steel // *Electrochimica Acta.* – 2003. – Vol.48. – P.3693-3698.

53. *Surface study of cerium oxide based coatings obtained by cathodic electrodeposition on zinc / Martinez L., Román E., de Segovia J.L., Poupard S., Creus J., Pedraza F. // Applied Surface Science.* – 2011. – Vol.257. – P.6202-6207.

54. *Synthesis* and characterization of thin cerium oxide coatings elaborated by cathodic electrolytic deposition on steel substrate / J. Creus, F. Brezault, C. Rebere, M. Gadouleau // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol.200. – P.4636-4645.
55. *Hall E.O.* The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results. // *Proceedings of the Physical Society B*. – 1951. – Vol. 64. – P.747-753.
56. *Petch N.J.* The upper yield stress of polycrystalline iron // *Acta Metallurgica*. – 1964. – Vol.12. – P.59-65.
57. *Characterization* of intermediate Cr-C layer fabricated by electrodeposition in hexavalent and trivalent chromium baths / Kwon S.C., Kim M., Park S.U., Kim D.Y., Kim D., Nam K.S., Choi Y. // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol.183. – No.2-3. – P.151-156.
58. *Baral A., Engelken R.* Modeling, optimization, and comparative analysis of trivalent chromium electrodeposition from aqueous glycine and formic acid baths // *Journal of Electrochemical Society*. – 2005. – Vol.152. – No.7. – P.C504-C512.
59. *Properties* and preparation of amorphous chromium carbide electroplates / Edigaryan A.A., Safonov V.A., Lubnin E.N., Vykhotseva L.N., Chusova G.E., Polukarov Yu.M. // *Electrochimica Acta*. – 2002. – Vol.47. – No.17. – P.2775-2786.
60. *Liang A., Zhang J.* Why the decorative chromium coating electrodeposited from trivalent chromium electrolyte containing formic acid is darker // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol.206. – P.3614-3618.
61. *Thick* chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: An investigation into current efficiency, electrodeposition rate and surface morphology / V.S. Protsenko, V.O. Gordiienko, F.I. Danilov, S.C. Kwon // *Metal Finishing*. – 2011. – Vol.109. – No.4-5. – P.33-37.
62. *Nanocrystalline* hard chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: Structure, composition, electrochemical corrosion behavior, hardness and wear characteristics of deposits / Danilov F.I., Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Kwon S.C., Lee J.Y., Kim M. // *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol.257. – P.8048-8053.
63. *Electrodeposition* of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath / Protsenko V.S., Danilov F.I., Gordiienko V.O., Kwon S.C., Kim M., Lee J.Y. // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol.520. – P.380-383.
64. *Unusually* high current efficiency of nanocrystalline Cr electrodeposition process from trivalent chromium bath / Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Danilov F.I., Kwon S.C., Kim M., Lee J.Y. // *Surface Engineering*. – 2011. – Vol.27. – No.9. – P.690-692.
65. *Improving* hardness and tribological characteristics of nanocrystalline Cr-C films obtained from Cr(III) plating bath using pulsed electrodeposition // Protsenko V.S., Danilov F.I., Gordiienko V.O., Baskevich A.S., Artemchuk V.V. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2012. – Vol.31. – P.281-283.
66. *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 // *Electrochemistry Communications*. – 2012. – Vol.17. – P.85-87.
67. *Electrodeposition* of nanocrystalline chromium-carbon alloys from electrolyte based on trivalent chromium sulfate using pulsed current / Danilov F.I., Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Baskevich A.S., Artemchuk V.V. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2012. – Vol.48. – No.3. – P.328-333.
68. *Danilov F.I., Protsenko V.S., Gordiienko V.O.* Electrode processes occurring during the electrodeposition of chromium-carbon coatings from solutions of Cr(III) salts with carbamide and formic acid additions // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2013. – Vol.49. – No.5. – P.475-482.
69. *Electroplating* of wear-resistant nanocrystalline coatings from a bath containing basic chromium(III) sulfate (chrome tanning agent) / Danilov F.I., Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Baskevich A.S., Artemchuk V.V. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2013. – Vol.49. – No.3. – P.299-303.
70. *Protsenko V.S., Danilov F.I.* Chromium electroplating from trivalent chromium baths as an environmentally friendly alternative to hazardous hexavalent chromium baths: comparative study on advantages and disadvantages // *Clean Technologies and Environmental Policy*. – 2014. – Vol. 16. – No.6. – P.1201-1206.
71. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.
72. *Effect* of Cr(III) solution chemistry on electrodeposition of chromium / S. Surviliené, O. Nivinskiené, A. Cesuniené, A. Selskis // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2006. – Vol.36. – No.6. – P.649-654.
73. *Пат. 6040273 США, МКИ7 А01N 47/34.* Diformylurea and reaction products of urea and carboxylic acids / Dean Frank William (США); Stoller Enterprises, Inc., Houston, Tex. – № 08831799; Заявл. 9.07.1997; Опубли. 21.03.2000.
74. *Chemical* composition and structural transformations of amorphous chromium coatings electrodeposited from Cr(III) electrolytes / Safonova O.V., Vykhotseva L.N., Polyakov N.A., Swarbrick J.C., Sikora M., Glatzel P., Safonov V.A. // *Electrochimica Acta*. – 2010. – Vol.56. No.1. – P.145-153.

Поступила в редакцию 22.04.2015

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COMPOSITE COATINGS BASED ON TRANSITION METALS

F.I. Danilov, V.S. Protsenko, Yu.E. Sknar
Ukrainian State University of Chemical Technology,
Dnepropetrovsk, Ukraine

The investigations devoted to the electrochemical synthesis of composite coatings are systematically reviewed. The co-deposition of nonmetallic phase is shown to proceed via two main mechanisms. The first mechanism presupposes that the particles of nonmetallic phase are initially added to the suspension electrolyte and then incorporated into the deposit. According to the second mechanism of the synthesis of composite electrochemical coatings, the dispersed phase is formed in the near-electrode layer as a result of

electrochemical or chemical transformations with the participation of electrolyte constituents, the particles of the dispersed phase being not initially introduced into the bulk solution but generated in situ directly in the near-electrode zone or on the electrode surface. The electrodeposition of composites from suspension electrolytes is illustrated by the electrochemical syntheses of Fe/ZrO₂, Fe/TiO₂ and Ni/ZrO₂ coatings. The kinetics of co-deposition proved to obey the theory developed by Guglielmi. Methanesulfonate electrolytes can be used for composites electrodeposition. The methanesulfonate electrochemical systems are distinguished by their high productivity, enhanced content of nonmetallic phase in coatings, and valuable physicochemical properties of deposits obtained. The fabrication of composites by the direct formation of a dispersed phase in the near-electrode layer in the course of electrolysis is illustrated by the deposition of Ni/CeO₂ composite from the methanesulfonate electrolyte and Cr/C composite (i.e. containing chromium carbides) from the sulfate electrolyte on the basis of Cr(III) salts. The microstructure and some physicochemical and service properties of the obtained nanostructured composite coatings are characterized.

Keywords: composite coatings; electrodeposition; kinetics; mechanism; iron; nickel; chromium.

REFERENCES

- Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201, pp. 371-383.
- Cavallotti P.L., Nobili L., Franz S., Vicenzo A. Fundamental aspects and applications of electrodeposited nanostructured metals. *Pure and Applied Chemistry*, 2011, vol. 83, no. 2, pp. 281-294.
- Walsh F.C., Ponce de Leon C. A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2014, vol. 92, no. 2, pp. 83-98.
- Musiani M. Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials science. *Electrochimica Acta*, 2000, vol. 45, no. 20, pp. 3397-3402.
- Tseluikin V.N. Composite electrochemical coatings: Preparation, structure, properties. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2009, vol. 45, pp. 312-326.
- Pan B., Fang X., Tian Y. Electrodeposition of Fe-diamond composite material for manufacture of diamond tools. *Applied Mechanics and Materials*, 2010, vol. 37-38, pp. 98-401.
- Zhou P., Zhong Y., Wang H., Long Q., Li F., Sun Z., Dong L., Fan L. Effects of parallel magnetic field on electrocodeposition behavior of Fe/nano-Si particles composite electroplating. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 282, pp. 624-631.
- Thiemig D., Bund A. Characterization of electrodeposited Ni-TiO₂ nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 202, pp. 2976-2984.
- Bahadormanesh B., Dolati A. The kinetics of Ni-Co/SiC composite coatings electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, vol. 504, pp. 514-518.
- Wang S.-C., Wei W.-C.J. Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, vol. 78, pp. 574-580.
- Wang W., Hou F.-Y., Wang H., Guo H.-T. Fabrication and characterization of Ni-ZrO₂ composite nano-coatings by pulse electrodeposition. *Scripta Materialia*, 2005, vol. 53, pp. 613-618.
- Hou F., Wang W., Guo H. Effect of the dispersibility of ZrO₂ nanoparticles in Ni-ZrO₂ electroplated nanocomposite coatings on the mechanical properties of nanocomposite coatings. *Applied Surface Science*, 2006, vol. 252, pp. 3812-3817.
- Spanou S., Kontos A.I., Siokou A., Kontos A.G., Vaeanas N., Falaras P., Pavlatou E.A. Self cleaning behaviour of Ni/nano-TiO₂ metal matrix composites. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 105, pp. 324-332.
- Zhou P., Zhong Y., Wang H., Fan L., Dong L., Li F., Long Q., Zheng T. Behavior of Fe/nano-Si particles composite electrodeposition with a vertical electrode system in a static parallel magnetic field. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 111, pp. 126-135.
- Vasilieva O.O., Grechanyuk A.A., Smenova I.V., Protosenko V.S., Danilov F.I. Elektroosazhdeniye zheleza iz sulfatnogo i metansulfonatnogo rastvorov [Iron electrodeposition from sulfate and methanesulfonate solutions]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 2, pp. 118-120. (in Russian).
- Gernon M.D., Wu M., Buszta T., Janney P. Environmental benefits of methanesulfonic acid. *Green Chemistry*, 1999, vol. 1, no. 6, pp. 127-140.
- Walsh F.C., Ponce de Leyn C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid. *Surface and Coatings Technology*, 2014, vol. 259, pp. 676-697.
- Danilov F.I., Vasil'eva E.A., Smenova I.V., Protosenko V.S. Elektroosazhdeniye kompozitsionnykh pokrytii Fe-ZrO₂ (+3% Y₂O₃) [Electrodeposition of Fe-ZrO₂ (+3% Y₂O₃) composite coatings]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 6, pp. 111-114. (in Russian).
- Danilov F.I., Protosenko V.S., Vasil'eva E.A., Smenova I.V. Kineticheskie zakonomernosti osazhdeniia kompozitsionnykh galvanopokrytii Fe-ZrO₂ (+3% Y₂O₃) [Kinetic regularities of deposition of Fe-ZrO₂ (+3% Y₂O₃) composite electrodeposits]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2014, vol. 1, pp. 144-148. (in Russian).
- Vasil'eva E.A., Smenova I.V., Protosenko V.S., Konstantinova T.E., Danilov F.I. Electrodeposition of hard iron-zirconia dioxide composite coatings from a methanesulfonate electrolyte. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, vol. 86, no. 11, pp. 1735-1740.
- Protosenko V.S., Vasil'eva E.A., Smenova I.V., Baskevich A.S., Danilenko I.A., Konstantinova T.E., Danilov F.I. Electrodeposition of Fe and composite Fe/ZrO₂ coatings from a methanesulfonate bath. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2015, vol. 51, no. 1, pp. 65-75.
- Slipenyuk A.M., Glinchuk M.D., Bykov I.P., Ragulya A.V., Klimentov V.P., Konstantinova T.E., Danilenko I.A. ESR investigation of yttria stabilized zirconia powders with nanosize particles. *Ferroelectrics*, 2004, vol. 298, pp. 289-296.
- Frolov Yu.G., *Kurs kolloidnoi khimii. Poverkhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy* [Course of colloid chemistry. Surface phenomena and dispersed systems]. Khimiya, Moscow, 1989. 464 p. (in Russian).
- Guglielmi N. Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths. *Journal of the Electrochemical Society*, 1972, vol. 119, no. 8, pp. 1009-1012.
- Berçot P., Peca-Mucoz E., Pagetti J. Electrolytic composite Ni-PTFE coatings: an adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation. *Surface and Coatings Technology*, 2002, vol. 157, pp. 282-289.
- Mokabber T., Rastegari S., Razavizadeh H. Effect of electroplating parameters on properties of Zn-nano-TiO₂ composite coatings. *Surface Engineering*, 2013, vol. 29, no. 1, pp. 41-45.
- Aghaie E., Najafi A., Maleki-Ghaleh H., Mohebi H. Effect of SiC concentration in electrolyte on Ni-SiC composite coatings properties. *Surface Engineering*, 2013, vol. 29, no. 3, pp. 177-182.
- Protosenko V.S., Vasil'eva E.A., Smenova I.V., Danilov F.I. Electrodeposition of iron/titania composite coatings from methanesulfonate electrolyte. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, no. 3, pp. 283-288.
- Wei W.-C.J., Wang S.-C., Ho F.Y. Electrokinetic properties of colloidal zirconia powders in aqueous suspension. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, vol. 82, no. 12, pp. 3385-3392.
- Velichenko A.B., Knysh V.A., Luk'yanenko T.V., Velichenko Yu.A., Devilliers D. Electrodeposition PbO₂-TiO₂ and

- PbO₂-ZrO₂ and its physicochemical properties. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, vol. 131, pp. 686-693.
31. Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 2003, vol. 48, pp. 53-229.
32. Lachheb H., Puzenat E., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Herrmann J.-M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, vol. 39, pp. 75-90.
33. Zhang H., Chen G., Bahnemann D. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, vol. 19, pp. 5089-5121.
34. Vereecken P.M., Shao L., Searson P.C. Particle codeposition in nanocomposite films. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, vol. 147, no. 7, pp. 2572-2575.
35. Maurin G., Lavanant A. Electrodeposition of nickel/silicon carbide composite coatings on a rotating disc electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1995, vol. 25, no. 12, pp. 1113-1121.
36. Danilov F., Protsenko V., Sknar Y., Vasil'eva O. Novitni tehnologii nanosenyia nanostrukturovannykh galvanopokrytyiv na osnovi perekhidnykh metalliv [Novel technologies for obtaining nano-structured electrodeposits on the basis of transition metals]. *Physico-Chemical Mechanics of Materials*, 2014, no. 10(1), pp. 209-214. (in Ukrainian).
37. Gamburg Yu.D., *Elektrokhimicheskaya kristallizatsiya metallov i splavov* [Electrochemical crystallization of metals and alloys]. Yanus-K, Moscow, 1997. 384 p. (in Russian).
38. Eroglu D., West A.C. Mathematical modeling of Ni/SiC co-deposition in the presence of a cationic dispersant. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, vol. 160, no. 9, pp. D354-D360.
39. Sen R., Das S., Das K. Effect of stirring rate on the microstructure and microhardness of Ni-CeO₂ nanocomposite coating and investigation of the corrosion property. *Surface and Coatings Technology*, 2011, vol. 205, pp. 3847-3855.
40. Wang K.L., Zhang Q.B., Sun M.L., Wei X.G., Zhu Y.M. Microstructure and corrosion resistance of laser clad coatings with rare earth elements. *Corrosion Science*, 2001, vol. 43, no. 2, pp. 255-267.
41. Aruna S.T., Bindu C.N., Ezhil Selvi V., William Grips V.K., Rajam K.S. Synthesis and properties of electrodeposited Ni/ceria nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 200, pp. 6871-6880.
42. Zhou X., Shen Y. Beneficial effects of CeO₂ addition on microstructure and corrosion behavior of electrodeposited Ni nanocrystalline coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 235, pp. 433-446.
43. Li J., Xiong D., Huang Z., Kong J., Dai J. Effect of Ag and CeO₂ on friction and wear properties of Ni-base composite at high temperature. *Wear*, 2009, vol. 267, pp. 576-584.
44. Zhang Z., Lu X., Han B., Luo J. Rare earth effect on the microstructure and wear resistance of Ni-based coatings. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, vol. 454-455, pp. 194-202.
45. Han B., Lu X. Tribological and anti-corrosion properties of Ni-W-CeO₂ coatings against molten glass. *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 202, pp. 3251-3256.
46. Yang W., Chu W., Jiang C., Wen J., Sun W. Cerium oxide promoted Ni/MgO catalyst for the synthesis of multi-walled carbon nanotubes. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, vol. 32, no. 8, pp. 1323-1328.
47. Tang L.P., Diamond L., MacDonald M., Mcmillan B.G., Morrow J., Spicer M.D., Berlouis L.E.A., Weston M. Impact of synthesis temperature on hydrogen storage and emission from Ni/Ce composite oxides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34, pp. 7296-7305.
48. Hassannejad H., Mele C., Shahrabi T., Bozzini B. Electrodeposition of Ni/ceria composites: an in situ visible reflectance investigation. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, vol. 16, no. 11, pp. 3429-3441.
49. Hassannejad H., Shahrabi T. Economical deposition of Ni high cerium oxide nanocomposite coatings. *Surface Engineering*, 2012, vol. 28, no. 6, pp. 418-423.
50. Hassannejad H., Shahrabi T., Jafarian M., Rouhaghdam A.S. EIS study of nano-crystalline Ni-cerium oxide coating electrodeposition mechanism. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, pp. 1924-1930.
51. Danilov F.I., Sknar Yu.E., Tkach I.G., Sknar I.V. Electrodeposition of nickel-based nanocomposite coatings from cerium(III)-ion-containing methanesulfonate electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2015, vol. 51, no. 4, pp. 294-298.
52. Arenas M.A., de Damborenea J.J. Growth mechanism of cerium layers on galvanized steel. *Electrochimica Acta*, 2003, vol. 48, pp. 3693-3698.
53. Martinez L., Román E., de Segovia J.L., Poupard S., Creus J., Pedraza F. Surface study of cerium oxide based coatings obtained by cathodic electrodeposition on zinc. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, pp. 6202-6207.
54. Creus J., Brezault F., Rebere C., Gadouleau M. Synthesis and characterization of thin cerium oxide coatings elaborated by cathodic electrolytic deposition on steel substrate. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 200, pp. 4636-4645.
55. Hall E.O. The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results. *Proceedings of the Physical Society B*, 1951, vol. 64, pp. 747-753.
56. Petch N.J. The upper yield stress of polycrystalline iron. *Acta Metallurgica*, 1964, vol. 12, pp. 59-65.
57. 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. *Surface and Coatings Technology*, 2004, vol. 183, no. 2-3, pp. 151-156.
58. Baral A., Engelken R. Modeling, optimization, and comparative analysis of trivalent chromium electrodeposition from aqueous glycine and formic acid baths. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, vol. 152, no. 7, pp. C504-C512.
59. 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. *Electrochimica Acta*, 2002, vol. 47, no. 17, pp. 2775-2786.
60. Liang A., Zhang J. Why the decorative chromium coating electrodeposited from trivalent chromium electrolyte containing formic acid is darker. *Surface and Coatings Technology*, 2012, vol. 206, pp. 3614-3618.
61. Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Danilov F.I., Kwon S.C. Thick chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: An investigation into current efficiency, electrodeposition rate and surface morphology. *Metal Finishing*, 2011, vol. 109, no. 4-5, pp. 33-37.
62. Danilov F.I., Protsenko V.S., Gordiienko 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, vol. 257, pp. 8048-8053.
63. Protsenko V.S., Danilov F.I., Gordiienko V.O., Kwon S.C., Kim M., Lee J.Y. Electrodeposition of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath. *Thin Solid Films*, 2011, vol. 520, pp. 380-383.
64. Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Danilov F.I., Kwon S.C., Kim M., Lee J.Y. Unusually high current efficiency of nanocrystalline Cr electrodeposition process from trivalent chromium bath. *Surface Engineering*, 2011, vol. 27, no. 9, pp. 690-692.
65. 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. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, vol. 31, pp. 281-283.
66. Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Danilov F.I. Un-

usual «chemical» mechanism of carbon co-deposition in Cr-C alloy electrodeposition process from trivalent chromium bath. *Electrochemistry Communications*, 2012, vol. 17, pp. 85-87.

67. Danilov F.I., Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Baskevich A.S., Artemchuk V.V. Electrodeposition of nanocrystalline chromium-carbon alloys from electrolyte based on trivalent chromium sulfate using pulsed current. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2012, vol. 48, no. 3, pp. 328-333.

68. Danilov F.I., Protsenko V.S., Gordiienko V.O. Electrode processes occurring during the electrodeposition of chromium-carbon coatings from solutions of Cr(III) salts with carbamide and formic acid additions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2013, vol. 49, no. 5, pp. 475-482.

69. Danilov F.I., Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Baskevich A.S., Artemchuk V.V. Electroplating of wear-resistant nanocrystalline coatings from a bath containing basic chromium(III) sulfate (chrome tanning agent). *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2013, vol. 49, no. 3, pp. 299-303.

70. Protsenko V.S., Danilov F.I. Chromium electroplating from trivalent chromium baths as an environmentally friendly alternative to hazardous hexavalent chromium baths: comparative study on advantages and disadvantages. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2014, vol. 16, no. 6, pp. 1201-1206.

71. Guinier A., *Рентгенография кристаллов* [X-ray diffraction of crystals]. Fizmatgiz, Moscow, 1961. 604 p. (in Russian).

72. Survilienė S, Nivinskienė O., Cesunienė A., Selskis A. Effect of Cr(III) solution chemistry on electrodeposition of chromium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006, vol. 36, no. 6, pp. 649-654.

73. William D.F., *Diformylurea and reaction products of urea and carboxylic acids*. Patent US, no. 6040273, 2000.

74. 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, vol. 56, no. 1, pp. 145-153.