

**Гульмира ЯР-МУХАМЕДОВА, Канат МУКАШЕВ, Абыл МУРАДОВ,
Мунира МУХТАРОВА, Ерлан ЯР-МУХАМЕДОВ**

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ ХРОМОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА С ДОБАВЛЕНИЕМ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

*Казахский национальный университет им. Аль-Фараби (НИИТЭФ)
пр. Аль-Фараби, 71, г. Алматы, 050040, Казахстан. E-mail: gulmira.yar-muhamedova@kaznu.kz*

**Gulmira YAR-MUKHAMEDOVA, Kanat MUKASHEV, Abyl MURADOV,
Munira MUKHTAROVA, Yerlan YAR-MUKHAMEDOV**

CORROSION PROPERTIES OF COATINGS OBTAINING FROM CHROMIUM ELECTROLYTE WITH FORMIC ACID ADDITION

*Al-Farabi Kazakh National University (IETP)
71, Al-Farabi Av., Almaty, 05040, Kazakhstan. E-mail: gulmira.yar-muhamedova@kaznu.kz*

ABSTRACT

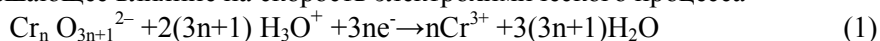
The reasons of high corrosion resistance nanocomposite electrolytic coatings (nano-CEC) have been established. Coatings were deposited from electrolytic chromate with addition of 2.3...46.0 g/l formic acid. It has been shown that the increased corrosion resistance is not connected with peculiarities of their amorphous structure, but rather, with the inclusion of the carbon in coating. It has been established that the coating with the addition of formic acid depends on a number of effects: inhibition of chromium dissolution process, and decrease the hydrogen overvoltage on the surface of the metal forming a passivation film particularly. Analysis of microstructure research has shown that the nanostructured carbon introduction in chrome matrix promotes cracks and pores "healing", which has a positive effect on the corrosion resistance of nano-CEC. Gravimetric studies have proved corrosion resistance increasing to 10.3...17.6 times compared with pure chromium coatings.

KEY WORDS: *nano-size particles, corrosion resistance, microporosities, microcracks, nano-composition electrolytic coatings.*

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время уделяется большое внимание исследованию причин высокой коррозионной стойкости аморфных покрытий, осаждаемых из хромовокислого электролита с добавкой муравьиной кислоты. Показано, что повышенная стойкость к коррозии этих покрытий связана не с особенностями их аморфной структуры, а скорее с включением углерода в состав покрытия. Установлено, что нанесение покрытий с добавкой муравьиной кислоты обуславливается рядом эффектов: заторможенностью процесса растворения хрома, снижением перенапряжения водорода и образованием на поверхности металла особой пассивирующей пленки. Последний эффект является доминирующим и определяющим коррозионно-электрохимическое поведение хром-углеродных покрытий [1].

Оксианионы шестивалентного хрома принадлежат к числу труднорастворимых анионов, кинетические закономерности разряда которых хорошо изучены на ртутном каплюющем электроде, главным образом, в щелочных и нейтральных растворах [2-3]. При переходе к более кислым и концентрированным по хрому электролитам исследование электровосстановления в них осложнено совместным разрядом ионов водорода и окислительным воздействием соединений шестивалентного хрома на большинство электродных материалов, что приводит к их растворению и пассивации. Кроме того, решающее влияние на скорость электрохимического процесса



начинают оказывать природа и концентрация некоторых соединений катализаторов, преимущественно анионного характера [4-5].

Ранее показано, что роль добавок, ускоряющих восстановление соединений шестивалентного хрома, может сводиться к их участию в образовании электрохимически активных поверхностных комплексов в предшествующей разряду химической реакции [6].



Было отмечено, что свойством облегчать протекание реакции (1) наряду с такими соединениями, как H_2SO_4 , HF и др., обладает и муравьиная кислота. В [6] показано, что добавка муравьиной кислоты в хромовокислом электролите является катализатором электровосстановления соединений шестивалентного хрома на золотом и хромовом электродах. Каталическая активность муравьиной кислоты оказалась меньшей, чем активность серной кислоты. По-видимому, константа скорости химической реакции (2) при образовании электроактивных комплексов с муравьиной кислотой меньше, чем при образовании комплексов с серной кислотой. Если осаждение хрома осуществляется при комнатной температуре, то в электролите, не содержащем муравьиной кислоты, образуются, как правило, серые покрытия, при $C_{\text{HCOOH}} > 0,22$ М покрытия становятся блестящими [8]. В [9] показано, что получение блестящего покрытия возможно в ограниченном интервале степени заполнения поверхности электрода золей гидрооксида хрома, т.е. коллоидная пленка на катоде не должна быть сплошной. В хромовокислых электролитах без органической добавки такие условия реализуются, обычно, при $T > 313$ К. Введение муравьиной кислоты в электролит приводит к частичному разрушению (растворению) пленки гидрооксидных соединений, поэтому блестящие осадки образуются уже при $T = 288 \dots 293$ К [10].

В присутствии HCOOH в электролитах хромирования на катоде осаждаются хром-углеродные сплавы [10], причем муравьиная кислота является источником углерода в покрытии. Именно с включением в состав покрытий углерода связана их повышенная коррозионная стойкость. Кроме того, взаимодействие хрома и углерода при формировании твердой фазы приводит к получению аморфного металлического материала. В последние годы влияние муравьиной кислоты на электровосстановление шестивалентного хрома активно обсуждается в основном в связи с благоприятным воздействием на свойства, образующегося металлопокрытия [11].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На основе этих результатов нами проведено исследование возможности получения КЭП на основе хрома, осажденного из электролита состава (г/л): $\text{CrO}_3 - 250 \dots 300$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 2,5 \dots 3,0$ с добавлением муравьиной кислоты, начиная с концентрации 0,05 моль/л (2,3 г/л) до 0,65 моль/л. Покрытия толщиной 50...70 мкм осаждали на образцы из стали Ст 3 при температуре 293 К в течении 60 мин/ при плотности тока 3 кА/м². При каждом добавлении муравьиной кислоты в электролит проводилось электроосаждение на партию образцов, состоящих из 4 штук. Во избежание получения дефектных покрытий, свежеприготовленные электролиты прорабатывали в течении 4 час.

Испытания коррозионной стойкости нано-КЭП хром-углерод проводили на стенде НТЦ АО КИНГ, который состоит из перистальтического насоса, бойлера для поддержания постоянной температуры, распределителя потока воды, двух сообщающихся колонн для размещения испытуемых образцов; термометра для контроля температуры агрессивной среды и буфера. В параллельных колоннах размещены держатели для образцов, благодаря которым одновременно испытывали в одинаковых условиях 8 образцов (по 4 образца на каждом плече стенда). Скорость потока, создаваемая перистальтическим насосом, составляла 40 об/мин. В качестве коррозионной среды был выбран 3%-й раствор хлорида натрия. До испытаний образцы предварительно обезжировали и промывали дистиллированной водой. Затем образцы высушивали в эксикаторе с влагопоглотителем в течении 1 часа и взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. После испытаний поверхность образцов очищали от продуктов коррозии, высушивали и определяли изменение их массы.

Обработку результатов проводили по ГОСТ 9.506-87, п 2.6 показатель точности – Е определяли по ГОСТ 9.502-82. Поверхность покрытий исследовали на растровом электронном микроскопе JXA-8230 фирмы JEOL (Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ результатов экспериментальных исследований показал, что в пределах повышения концентрации муравьиной кислоты в электролите от 0,05 до 0,2 моль/л наблюдается снижение

выхода по току хрома до 18,6% по сравнению с значениями (20,37%) для универсального электролита. Однако, в пределах концентраций муравьиной кислоты 0,25...0,65 моль/л выход по току хрома начинает превышать значения универсального электролита и составляет 27,4%.

Сведения об изменении микротвердости в зависимости от концентрации муравьиной кислоты в электролите приведены на рис. 1. Из графика следует, что значения микротвердости с ростом концентрации муравьиной кислоты заметно повышаются.

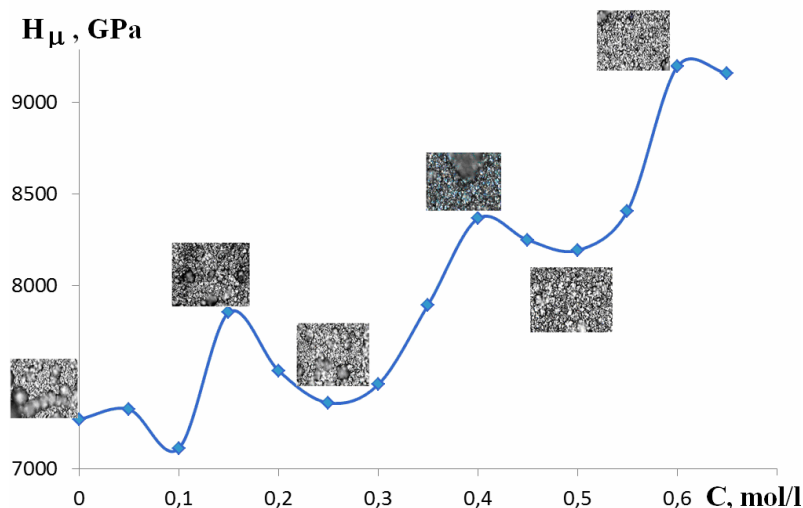


Рис. 1. Зависимость микротвердости nano-КЭП от концентрации HCOOH.

Fig. 1. Dependence of microhardness of nano-CEC from HCOOH concentration.

Результаты рентгенографического фазового анализа показали, что в исследованных пределах режимов электролиза хром на катоде осаждается в виде гидридов хрома с гексагональной решеткой с параметрами $a = 2,722 \text{ \AA}$, $c = 4,436 \text{ \AA}$ и отношением $c/a = 1,63$ (табл. 1).

Таблица 1. Влияние концентрации муравьиной кислоты на параметры решетки электролитического хрома

Table 2. Influence of formic acid concentration of electrolytic chromium lattice parameters

Концентрация HCOOH		Тип решетки	Параметры решетки		c/a
mol/l	g/l		a, Å	c, Å	
0,00	0,00	Гексагональная	2,722	4,436	1,630
0,05	2,3	Гексагональная	2,720	4,430	1,628
0,10	4,6	Гексагональная	2,720	4,430	1,628
0,15	6,9	Гексагональная	2,713	4,430	1,580
0,20	9,2	Гексагональная	2,713	4,460	1,613
0,25	11,5	Гексагональная	2,719	4,495	1,65
0,30	13,8	Гексагональная	2,719	4,495	1,65
0,35	16,1	Гексагональная	2,719	4,495	1,65
0,40	18,4	Гексагональная	2,719	4,495	1,65
0,45	20,7	Гексагональная	2,719	4,495	1,65
0,50	23,0	Гексагональная	2,719	4,495	1,65
0,80	36,8	Гексагональная	2,719	4,495	1,65
1,00	46,00	Гексагональная	2,719	4,495	1,65

При добавлении в электролит муравьиной кислоты параметры решетки хрома меняются. Это проявляется в том, что отношение c/a , при увеличении концентрации муравьиной кислоты в электролите до 0,15 моль/л, убывает с 1,63 до 1,58. При дальнейшем увеличении концентрации муравьиной кислоты с 0,15 до 0,25 л/моль отношение c/a возрастает с 1,58 до 1,65 и остается постоянным. Это и есть искомая стабилизация процесса осаждения КЭП хром – углерод и процесса накопления наноструктурного концентрата углерода. Отсюда ясно, что при данном режиме осаждения КЭП (состав электролита, температура, плотность тока) по достижении концентрации муравьиной кислоты в электролите 0,25 моль/л начинается стабильное накопление наноразмерных частиц углерода. Об этом свидетельствует постоянство отношения c/a и увеличение сажеподобной темной массы углерода на поверхности и объеме электролита, а

также дне электролитической ванны, которая представляет собой наноструктурный концентрат углерода [12-14].

Исследовали микроструктуру хромовых покрытий, полученных из электролитов хромирования с разными концентрациями муравьиной кислоты (рис. 2).

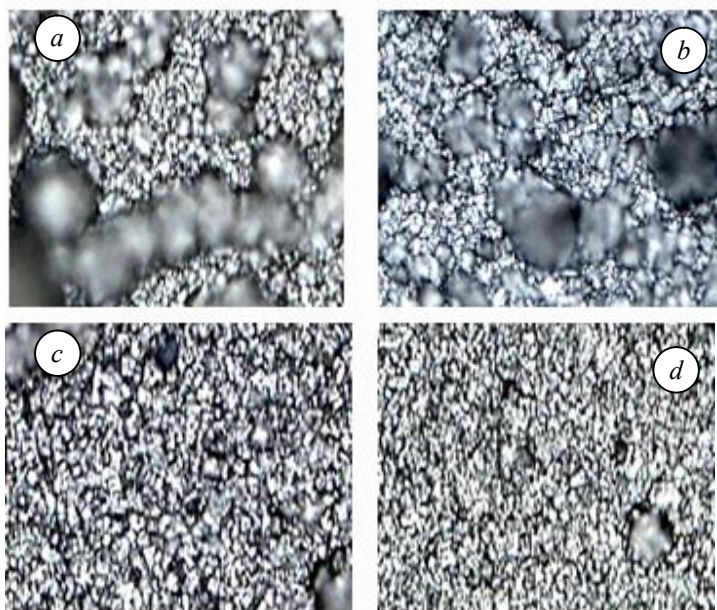


Рис. 2. Микроструктура осадков (x1000), полученных из электролитов хромирования с разными концентрациями HCOOH (моль/л):
a – без добавки HCOOH; *b* – 0,05;
c – 0,55; *d* – 0,60.

Fig. 2. Microstructure of electrolytic deposits (x1000), obtaining at different formic acid concentration (mol/l):
a – without additive HCOOH;
b – 0,05; *c* – 0,55; *d* – 0,60.

Сравнение микроструктур покрытий, полученных из стандартного электролита и электролита с минимальной концентрацией (0,05 моль/л) муравьиной кислоты свидетельствует, что они имеют ярко выраженную сетку трещин, на фоне которой наблюдаются укрупненные расплывчатые глобулы, скапливающиеся вдоль микротрещин (рис. 2 *a, b*). При увеличенной концентрации (0,55 и 0,60 моль /л) микроструктура покрытий имеет более гладкую поверхность, с отдельными размытыми глобулами (рис. 2 *c, d*).

Результаты коррозионных испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты сравнительных испытаний коррозионной стойкости КЭП

Table 2. Corrosion resistance

№ партии	Конц. HCOOH C		Коэффициент коррозии K, g/(m ² h)	Показатель точности по коррозии, E %	Увеличение коррозионной стойкости, раз
	mol/l	g/l			
1	0,00	0,0	0,1262	6,58	1
2	0,05	2,3	0,1230	4,32	1,02
3	0,1	4,6	0,1171	7,12	1,08
4	0,15	6,9	0,0982	5,24	1,29
5	0,2	9,2	0,0431	7,31	2,93
6	0,25	11,5	0,0122	6,12	10,3
7	0,3	13,8	0,0102	8,12	12,6
8	0,35	16,1	0,0091	7,14	14,3
9	0,4	18,4	0,0083	6,34	15,2
10	0,45	20,7	0,0073	5,32	17,3
11	0,5	23,0	0,0076	7,24	16,7
12	0,55	25,3	0,0073	8,22	17,3
13	0,6	27,6	0,0071	9,20	17,6
14	0,65	29,9	0,0072	8,57	17,5

Электронно-микроскопические исследования (рис. 3) поверхности полученных покрытий наглядно показывают, что добавление муравьиной кислоты в электролит существенно вли-

яет на уменьшение микропористости и трещиноватости хромовых покрытий. Очевидно, образование наноструктурного углерода приводит к увеличению сплошности и, как следствие, повышению коррозионной стойкости.

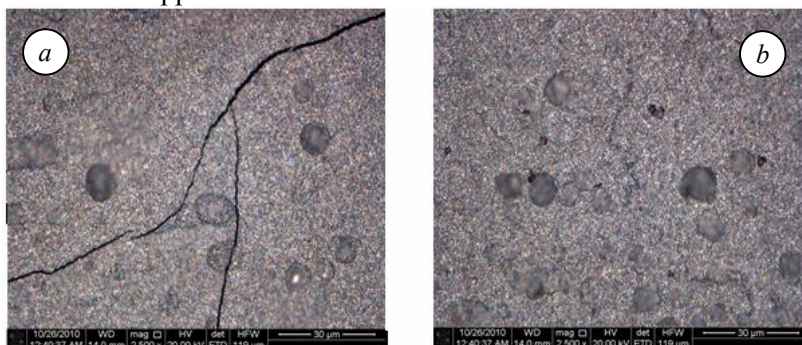


Рис. 3. Электронно-микроскопическая структура электролитических осадков: *a* – стандартный электролит без добавки муравьиной кислоты; *b* – 0,60 моль/л

Fig. 3. Electron microscope structure of electrolytic deposits, mol/l: *a* – standard electrolyte without additives formic acid; *b* – 0,60.

ВЫВОДЫ

Методами оптической металлографии и электронной микроскопии установлено, что увеличение концентрации муравьиной кислоты существенно влияет на структуру покрытия, уменьшая ширину трещин. Покрытия получаются более однородными по структуре и практически беспористыми, тогда как чистые хромовые покрытия обладают значительной пористостью и микротрещиноватостью.

Введение муравьиной кислоты в состав электролита приводит к образованию и последующему внедрению наноструктурированного углерода в хромовую матрицу. Происходит «залечивание» трещин и пор, что оказывает положительное влияние на коррозионную стойкость нано-КЭП.

Гравиметрические исследования показали, что стойкость возрастает до 10,3–17,6 раза по сравнению с чистыми хромовыми покрытиями. Наилучшими защитными свойствами обладают нано-КЭП, полученные из электролита с концентрацией 0,45...0,65 моль/л (увеличение стойкости достигает 17,6 раза).

Работа выполнена при поддержке программы Грантового финансирования научных исследований МОН РК, грант 3110/ГФ4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Данилов Ф.И., Проценко В.С. Электрохимия. – 1998. – Т. 34. – 641 с.
2. Гирст Л., Тондэр Ж., Корнелиссен Р., Лами Ф. // Основные вопросы современной теоретической электрохимии. – М.: Мир, 1995. С. 425.
3. Казаков В.А., Ваграмян А.Т. // Электрохимия. – 1996. – Т.2. 189 С.
4. Swidzinski M.A. Offshore protection: painting for a 20-year // J. Prot. Coat. and Linings. – 2007. – Vol. 14, N5. – P. 46-53.
5. Jackson K. Recent advances in water-borne protective coatings // Surface Coat. Int. – 1999, Vol. 82, N 7. – P. 340-343.
6. Brown E.E. Effect of flow rates on localized corrosion behaviors of 304 stainless steel in ozonated 0.5 N NaCl // Corrosion. – 1992. – V. 48, № 12. – P. 970-975.
7. Wyllie W.E. The effects of dissolved ozone on the corrosion behavior of stainless steels in artificial seawater // Corrosion. New Orleans, 2007. – 436, 33. – P. 107.
8. Вашенко С.В., Соловьева З.А. // Электрохимия. – 1994. – Т. 30. – С. 247.
9. Данилов Ф.И., Попов Е.Р., Проценко В.С. и др. // Электрохимия. – 1997. – Т. 33. – С. 543.
10. Яр-Мухамедова Г.Ш., Сабиров Н.У., Мустафаева М.К. Физико-химические основы формирования микроструктуры наноструктурированных композиционных электролитических систем // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: матер. міжнар. конф. – Харків, 2015. – С. 138.
11. Patent SU1730207-A1. Electrolytical deposition of chromium coatings with increased corrosion and wear resistance - includes applying square pulses in regular time sequence during electrolysis / Fotiev M. M., Simin A.N., Pankratov S. M. Publ. 27.12.1989.
12. Яр-Мухамедова Г.Ш. Молдабаев М., Калипекова М., Ашенова А., Таженбаева У. Наноконпозициялық-электролиттік қаптамалардың Cr- HCOOH коррозияға беріктігін зерттеу. Известия НАН РК. Алматы: 2011. – №3. – С. 27-29.
13. Патент №18211 Способ получения композиционных электролитических покрытий хром-углерод / Яр-Мухамедов Ш.Х., Каримова И.С., Яр-Мухамедова Г.Ш. Оpubл. 12.07.2005, бюл. №12.
14. Инновационный патент №26921. Способ получения наноструктурного концентрата углерода / Яр-Мухамедова Г.Ш. Оpubл. 15.05.2013, бюл. №5.