

УДК 541.183:541.182:621.3.035.4

АДСОРБЦИЯ КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОЛИТА ХРОМИРОВАНИЯ НА ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦАХ КОРУНДА

Г. Ш. ЯР-МУХАМЕДОВА, А. М. ДАРИШЕВА, Е. Ш. ЯР-МУХАМЕДОВ

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, НИИЭТФ, Алматы, Казахстан

При осаждении композиционных электролитических покрытий выявлены два вида адсорбции, которые существенно влияют на их формирование: адсорбция дисперсных частиц на катоде и адсорбция на их поверхности при введении в электролит. На основе анализа результатов ИК-спектрометрических и рентгеновских исследований экспериментально подтверждена гипотеза о степени воздействия природы дисперсной фазы на образование защитных покрытий. Установлено, что толщина адсорбционного слоя ионов компонентов хромового электролита на поверхности частицы корунда зависит от коэффициента поглощения, который в свою очередь, – от номера элемента дисперсной фазы в таблице Менделеева и атомного веса. Следовательно, чем больше атомный вес элемента вещества дисперсной фазы, тем меньше толщина адсорбционного слоя. Когда дисперсная фаза имеет молекулярную структуру, толщину слоя определяет коэффициент поглощения, который аддитивно состоит из атомных коэффициентов элементов, входящих в состав молекулы.

Ключевые слова: адсорбция, дисперсная фаза, композиционные электролитические покрытия, инфракрасная спектроскопия, корунд.

Введение. Одним из приоритетных направлений современного материаловедения является изучение закономерностей формирования структуры и свойств композиционных электролитических покрытий (КЭП). Это обусловлено их применением в различных отраслях промышленности. Поэтому актуально разработать принципиально новые подходы к исследованию процессов формирования структуры КЭП для целенаправленного формирования свойств композиционных систем.

В этой области за последние годы достигнуты определенные успехи: изучено влияние плотности тока и температуры осаждения на механические [1–9] и антикоррозионные [10–15] свойства КЭП, установлены особенности влияния размеров дисперсной фазы на морфологию их поверхности [16–19], разработана математическая модель расчета состава композиционных систем в зависимости от режимов электролиза [20, 21]. Однако нет информации о влиянии адсорбции на поверхности дисперсной фазы на формирование КЭП.

Методы исследования. При осаждении КЭП различают два независимых вида адсорбции – дисперсных частиц на катоде, что является неперенным условием для получения КЭП, и адсорбцию на их поверхности частиц при их введении в электролит.

Цель данного исследования – установить адсорбцию ионов компонентов электролита на поверхности дисперсных частиц.

Поверхность дисперсных частиц при введении (в нашем случае – положительные ионы водорода, хрома, стронция) в электролит хромирования изменяется в результате адсорбции ионов, содержащихся в электролите. Постараемся экс-

Контактная особа: Г. Ш. ЯР-МУХАМЕДОВА, e-mail: shariphovna@gmail.com

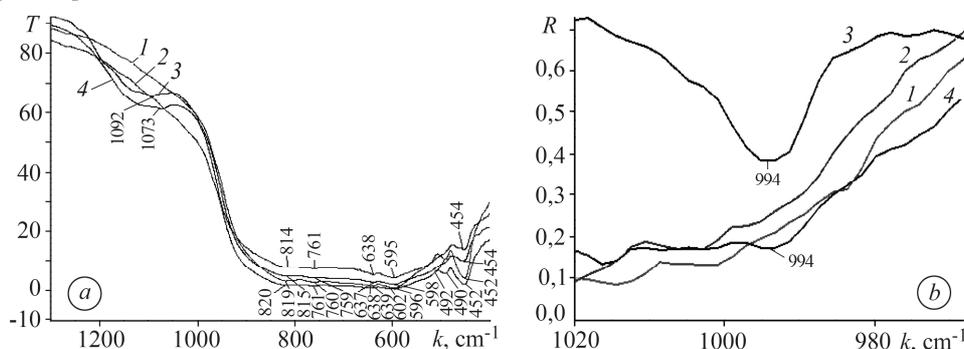
периментально установить реальность такой адсорбции. Для этого в качестве дисперсной фазы выбрали порошок корунда, обладающий высокой твердостью и химической стойкостью к электролиту хромирования. Последняя характеристика является гарантией того, что этот слой будет адсорбционным, а не продуктом химической реакции.

Адсорбционные слои на корунде исследовали двумя методами: методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) на отражение и пропускание и методом рентгенографии. ИК-спектры от препаратов в виде таблеток получали на Фурье-спектрометре "Avatar-370" с приставкой на пропускание "Transmission ESP" в диапазоне $4000 \dots 400 \text{ cm}^{-1}$. Для изучения диффузионного отражения использовали приставку "Avatar Diffuse Reflectance" и четыре вида проб порошка корунда без предварительной подготовки.

Использовали такой электролит хромирования (kg/m^3): 250 CrO_3 и 7 SrSO_4 . Исследовали ИК-спектры четырех проб корунда: 1 – из исходного порошка Al_2O_3 ; 2 – из Al_2O_3 , выдержанного в дистиллированной воде 10 h; 3 – из Al_2O_3 , выдержанного в электролите хромирования 10 h; 4 – из Al_2O_3 , выдержанного в электролите хромирования и промытого в дистилляте до светлой воды.

Образцы для испытаний на пропускание изготавливали в виде таблеток из смеси 200 mg KBr и 2 mg пробы Al_2O_3 . Для таблетирования использовали указанные виды проб корунда. Рентгенографические исследования выполняли с помощью аппарата "Дрон-7" с медным излучением: $\lambda = 1,5418 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

Результаты и их обсуждение. Анализировали ИК-спектры пропускания и отражения различных проб корунда (см. рисунок). Спектры пропускания от проб 1 и 2 (см. рисунок, график *a*, кривые 1, 2) свидетельствует об одинаковом характере кривых, но они не совпадают. Это говорит о том, что дистиллированная вода на поверхности корунда не создает дополнительных адсорбционных слоев. Разница только в том, что интенсивность пропускания пробы 2 несколько слабее, чем пробы 1, что объясняют большей толщиной на ней адсорбционных слоев ν_{OH} и σ_{HON} [22–24].



ИК-спектры пропускания (*a*) и участок ИК-спектров отражения (*b*) с образцов Al_2O_3 разных проб: 1 – исходный порошок корунда; 2 – выдержанный в дистилляте; 3 – в электролите; 4 – в электролите и отмытый в дистилляте до светлой воды.

IR-spectra of transmission (*a*) and IR-spectra of reflection (*b*) from Al_2O_3 samples of different probes: 1 – an initial corundum powder; 2 – exposed to distillate; 3 – to electrolyte; 4 – to electrolyte and washed in distillate to obtain light water.

В спектре пробы 3, кроме указанных адсорбционных слоев, наблюдали полосу спектра пропускания с минимумом при волновом числе $k = 1092 \text{ cm}^{-1}$, которую можно отнести к плоским деформационным колебаниям σAlOH [25], а также наиболее интенсивную полосу валентных колебаний группы $[\text{SO}_4]^{2-}$ соединения SrSO_4 , входящего в состав электролита.

Проба 4 по сути не отличается от пробы 3. Разница только в том, что у первой интенсивность пропускания несколько выше, что объясняется меньшей толщиной на частицах порошка корунда адсорбционных слоев из-за их смыва дистиллятом до светлой воды.

При снимании ИК-спектров отражения проб 1 и 2 ничего нового не установили (см. рисунок, график *b*, кривые 1, 2) D ИК-спектре пробы 3 зафиксировали полосу поглощения валентных ассимметричных колебаний ν хромового ангидрида CrO_3 при волновом числе 994 cm^{-1} (кривая 3), а в спектре пробы 4 (кривая 4) – перегиб. Это свидетельствует о том, что на поверхности корунда адсорбируется несколько слоев. Наиболее прочной адсорбционной связью обладает тонкий слой, непосредственно примыкающий к корунду, который виден невооруженным глазом: проба 1 имеет совершенно белый цвет, а проба 4 – оранжево-желтый.

Методом ИКС обнаружили, что на корунде адсорбируются как анионы $(\text{SO}_4)^{2-}$, так и катионы хрома, что не соответствует действительности. Более детальный анализ результатов свидетельствует о двух модификациях корунда (см. рисунок): волновые числа $760; 638; 492$ и 452 cm^{-1} соответствуют $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а $819; 602; 820$ и 596 cm^{-1} – $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Чтобы получить дополнительные сведения об адсорбции компонентов электролита хромирования на поверхности дисперсных частиц корунда, рентгенографически исследовали те же четыре пробы (см. таблицу).

№ пика	Угол θ	d	Вещество	Варианты порошков проб корунда							
				1		2		3		4	
				d	$\frac{J}{J_0}$	d	$\frac{J}{J_0}$	d	$\frac{J}{J_0}$	d	$\frac{J}{J_0}$
1	14,90	3,479	Al_2O_3	3,481	100	3,481	88	–	–	3,481	30
2	15,00	3,58	SrSO_4					3,458		–	
3	15,8	3,58	SrSO_4					3,287		–	
4	16,24	3,58	SrSO_4					3,201		–	
5	17,6	2,95	CrO_3					2,960		–	
6	18,50	2,80	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	2,821	100	2,821	95	–	–	–	–
7	19,20	2,74	$\theta\text{Al}_2\text{O}_3$	2,722	100	2,722	100	2,72	83	2,763	100
8	20,52	2,522	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	2,553	100	2,533	98	2,55	17	2,554	24
9	21,65	2,45	$\theta\text{Al}_2\text{O}_3$	2,42	100	2,426	83	–	–	–	–
10	22,00	2,39	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	2,383	100	2,384	37	2,38	39	2,389	48
11	23,00	2,28	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	2,286	100	2,291	77	2,286	44	2,286	44
12	25,45	2,085	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	2,083	100	2,083	99	2,08	15	2,083	22
13	26,70	1,977	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	1,992	100	1,992	88	1,922	50	–	–
14	28,74	1,81	$\theta\text{Al}_2\text{O}_3$	1,860	100	1,862	100	–	–	–	–
15	31,00	1,740	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	1,738	100	1,738	93	–	–	1,738	28
16	33,30	1,63	$\theta\text{Al}_2\text{O}_3$	1,630	100	1,630	80	–	–	–	–
17	34,00	1,601	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	1,600	100	1,600	98	1,600	26	1,600	29
18	35,50	1,546	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	1,541	100	1,54	93	–	–	–	–
19	36,30	1,514	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	1,512	100	1,512	100	–	–	–	–
20	39,60	1,404	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	1,404	100	1,404	90	1,375	30	1,401	64
21	40,00	1,374	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	1,390	100	1,391	99	1,395	36	1,392	81
22	40,60	1,374	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	1,375	100	1,375	99	1,375	27	1,375	39

Дифрактограммы проб 1 и 2 почти полностью совпадают. Следовательно, дистиллированная вода достаточно чиста, т.е. на поверхности частиц корунда нет адсорбированных веществ, отличающихся от таковых на пробе 1, что подтверждает результаты ИКС. Для пробы 3, извлеченной из электролита хромирования, интенсивность отраженных лучей резко упала из-за появления на поверхности частиц корунда адсорбционного слоя.

Если предположить, что при отсутствии адсорбированного слоя (проба 1) интенсивность отраженных лучей J_0 , то при его наличии (проба 3) равна J , причем $J < J_0$. Очевидно, чем больше толщина адсорбционного слоя d , тем меньше интенсивность.

Характер ослабления рентгеновских лучей при прохождении через вещество описывает закон

$$\frac{J}{J_0} = e^{-\mu d}, \quad (1)$$

где d – толщина слоя; μ – коэффициент поглощения.

В теории рентгеновского излучения

$$\mu = \frac{C}{A} Z^4 \lambda^3, \quad (2)$$

где C – постоянная; A – атомный вес; Z – атомный номер; λ – длина волны рентгеновского излучения.

Из формул (1) и (2) можно вычислить толщину адсорбционной пленки:

$$d = \frac{\ln \frac{J}{J_0} A}{C Z^4 \lambda^3}. \quad (3)$$

Данные об отношении J/J_0 можно взять из таблицы, значения A и Z – из таблицы Менделеева, длина волны в нашем случае $\lambda = 1,5418 \cdot 10^{-10}$ м. Из формул (2) и (3) следуют весьма важные выводы: поглощение определенной длины волны рентгеновского излучения очень быстро возрастает с увеличением атомного номера: пропорционально Z^4 ; свойство поглощать рентгеновские лучи является только атомным. Поэтому молекулярный коэффициент поглощения аддитивно состоит из атомных коэффициентов элементов, входящих в состав молекулы. Следовательно, для вычисления молекулярных коэффициентов химических соединений достаточно знать атомные коэффициенты поглощения элементов.

ВЫВОДЫ

Методами ИК-спектроскопии и рентгенографии выявлено, что при введении в электролит хромирования дисперсного порошка оксида алюминия на поверхности его различных фазовых составляющих адсорбируются катионы и анионы компонентов электролита, которые влияют на формирование электролитических покрытий. По результатам ИК исследований четырех видов проб порошка оксида алюминия установлено, что толщина адсорбционного слоя компонентов хромового электролита на поверхности частиц зависит от коэффициента поглощения, а ток – от фазового состава оксида алюминия.

РЕЗЮМЕ. Під час осадження композиційних електролітичних покриттів виявлено два види адсорбції, які суттєво впливають на їх формування: адсорбція дисперсних частинок на катоді і адсорбція на їх поверхні під час введення в електроліт. На основі результатів ІЧ-спектрометричних і рентгенівських досліджень експериментально підтверджена гіпотеза про вплив природи дисперсної фази на формування захисних покриттів. Встановлено, що товщина адсорбційного шару іонів компонентів хромового електроліту на поверхні частинки корунду залежить від коефіцієнта поглинання, а той, – від номера елемента

дисперсної фази в таблиці Менделєєва і атомної маси. Отже, що більша атомна маса елемента речовини дисперсної фази, то менша товщина адсорбційного шару. Коли дисперсна фаза має молекулярну структуру, товщину шару визначає коефіцієнт поглинання, який адитивно складається з атомних коефіцієнтів елементів, що входять до складу молекули.

SUMMARY. Two kinds of the adsorption in the process of composite electrolytic coatings sedimentation, playing an essential role in their formation, are found. These are: adsorption of disperse particles on the cathode and adsorption on their surface under introduction into electrolyte. The hypothesis about the disperse phase nature influence on the formation of protecting coatings is experimentally confirmed by the results of IR-spectrometer and X-ray analysis. It is found that the thickness of ion components of chromium electrolyte on the corundum particle surface depends on the coefficient of absorption. The last depends on the disperse phase element number in the Mendeleev's table and atom weight. So, the greater the atom weight of the element of disperse phase substance, the less is the adsorption layer thickness. If the disperse phase has a molecular structure the thickness of the layer is determined by the coefficient of absorption which additively consists of the atom coefficients of the elements, being a part of the molecule.

Работа выполнена при поддержке проекта AP05130069 "Разработка нанотехнологии синтеза функциональных гальванических покрытий для комплектующих электрооборудования" Научно-исследовательского института экспериментальной и теоретической физики Казахского национального университета им. Аль-Фараби.

1. *Research on Zinc-Silica Composite Plating / Y. Fan, Y. Zhang, P. Dong, Y. Yin, and X. Wang // Multi-Functional Mat. and Struct. Book Series: Adv. Mat. Res. – 2009. – 79–82, Part: 1–2. – P. 1903–1906.*
2. *Hou K., Han-Tao W., and Sheu H. Preparation and wear resistance of electrodeposited Ni–W/diamond composite coatings // Appl. Surf. Sci. – 2014. – 308. – P. 372–379.*
3. *Synthesis and properties of electrodeposited Ni–B–CeO₂ composite coatings / R. A. Shakoор, R. Kahraman, U. S. Waware, and Y. Wang // Mat. & Design. – 2014. – 59. – P. 421–429.*
4. *Study on tribological behavior of electrodeposited Cu–Si₃N₄ composite coatings / E. Maryam, F. Golestani-Fard, H. Saghafian, and A. Robin // Mat. & Design. – 2014. – 58. – P. 557–569.*
5. *Pokhmursky V. I. and Khoma M. S. The role of electrochemical factors in the initial stage of fatigue-corrosion destruction of stainless steels // Protection of Metals. – 2007. – 43, № 3. – P. 247–254.*
6. *Pavlatou E. A., Stroumbouli M., and Gyftou P. Hardening effect induced by incorporation of SiC particles in nickel electrodeposits // J. of Appl. Electrochem. – 2006. – 36, № 4. – P. 385–394.*
7. *Farrokhzad M. A., Saha G. C., and Khan T. I. Three-body wear performance of co-electrodeposited cermet coatings // Wear. – 2014. – 313, № 1–2. – P. 34–42.*
8. *Похмурский В. И., Мардаревич Р. С. Многослойные композиционные покрытия системы никель–бор–хром // Физ.-хим. механика материалов. – 1988. – 24, № 4. – С. 9–16. (Pokhmurskii V. I. and Mardarevich R. S. Multilayer composite coatings of the nickel-boron-chrome system // Soviet Materials Science. – 1988. – 24, № 4. – P. 330–338.)*
9. *Яр-Мухамедова Г. Ш. Модифицированные композиционные электролитические покрытия на основе хрома // Физ.-хим. механика материалов. – 1999. – 35, № 4. – С. 135–136. (Yar-Mukhamedova G. Sh. Modified electrolytic Cr-based composite coatings // Materials Science. – 1999. – 35, № 4. – P. 601–602.)*
10. *Zarghami V. and Ghorbani M. Alteration of corrosion and nanomechanical properties of pulse electrodeposited Ni/SiC nanocomposite coatings // J. of Alloys and Comp. – 2014. – 598. – P. 236–242.*
11. *Яр-Мухамедова Г. Ш. Влияние термообработки на коррозионную стойкость хромовых и никелевых композиционных покрытий // Физ.-хим. механика материалов. – 2000. – 36, № 6. – С. 105–106. (Yar-Mukhamedova G. Sh. Influence of thermal treatment on corrosion resistance of chromium and nickel composite coatings // Materials Science. – 2000. – 36, № 6. – P. 922–924.)*
12. *Hosseini M. G., Abdolmaleki M., and Ghahremani J. Investigation of corrosion resistance of electrodeposited Ni–W/SiC composite coatings // Corr. Eng. Sci. and Techn. – 2014. – 49, № 4. – P. 247–253.*

13. *Kasturibai S., Kalaignan G., and Paruthimal* Pulse electrodeposition and corrosion properties of Ni-Si₃N₄ nanocomposite coatings // *Bulletin of Mat. Sci.* – 2014. – **37**, № 3. – P. 721–728.
14. *Яр-Мухамедова Г. Ш.* Исследование методом “Corrodkote” коррозионной стойкости металлических композиционных тонкопленочных систем до и после термического воздействия // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2001. – **37**, № 1. – С. 118–120.
(*Yar-Mukhamedova G. Sh.* Investigation of corrosion resistance of metallic composite thin-film systems before and after thermal treatment by the “Corrodkote” method // *Materials Science.* – 2001. – **37**, № 1. – P. 140–143.)
15. *Zhang Z., Jiang C., and Wu X.* Effect of particle concentration on property of electrodeposited Ni-ZrC nanocomposites // *Mat. Res. Innovations.* – 2014. – **18**, № 3. – P. 146–151.
16. *Zhou Q., He C., and Cai Q.* Effect of Al₂O₃ Powders on Properties of Electrodeposited Ni Matrix // *Multi-Functional Mat. and Struct. II.* – 2009. – **79–82**. – Part: 1–2. – P. 631–634.
17. *Bonino J., Loubiere S., and Rousset A.* Reactivity and codeposition of Co₃O₄ powders with nickel in a Watts bath // *J. of Appl. Electrochem.* – 1998. – **28**, № 11. – P. 1227–1233.
18. *Zhou X. and Shen Y.* Surface morphologies, tribological properties, and formation mechanism of the Ni-CeO₂ nanocrystalline coatings on the modified surface of TA₂ substrate // *Surf. & Coat. Techn.* – 2014. – **249**. – P. 6–18.
19. *Яр-Мухамедова Г. Ш.* Математическая модель формирования структуры композиционных пленок методом отсечки // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2000. – **36**, № 4. – С. 103–105.
(*Yar-Mukhamedova G. Sh.* A mathematical model of formation of the structure of composite films by the cut-off method // *Materials Science.* – 2000. – **36**, № 4. – P. 598–601.)
20. *Perdomo J. J. and Cawley J. D.* Chemical and electrochemical conditions on steel under disbonded coatings: Mathematical modeling of mass transport and chemical changes // *Corr. Rev.* – 2001. – **19**, № 5–6. – P. 419–434.
21. *Юрченко Э. Н., Кустова Г. Н., Бацанов С. С.* Колебательные спектры неорганических соединений. – Новосибирск: Наука, 1991. – 374 с.
22. *Ну Л. П., Хомякина О. Б.* Физико-химические свойства сырья и продуктов глиноземного производства. – Алма-Ата: Наука, 1998. – 224 с.
23. *Копылова Е. А., Ну Л. П.* Инфракрасная спектрофотометрия в исследованиях процессов глиноземного производства. – Алма-Ата: Наука, 1997. – 326 с.
24. *Moенке Н.* Mineral sprekten. – Berlin. – 1992. – 394 p.
25. *Неорганические соединения хрома: Справ.* – Л.: Химия, 1981. – 222 с.

Получено 14.08.2014