

Электроосаждение хрома в присутствии 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)- 3Н-фуран-2-она

В. Н. Целуйкин, В. В. Чадина, О. Г. Неверная, Г. В. Целуйкина

Исследован процесс электрохимического осаждения хрома из электролита, содержащего 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-он. Проведено компьютерное моделирование структуры комплексов хрома. Предложена хелатная структура данных комплексов. Изучены трибологические и коррозионные свойства покрытий на основе хрома. Покрытия, полученные из электролита, содержащего 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-он, обладают низкими значениями коэффициента трения и высокой коррозионной стойкостью.

Ключевые слова: электроосаждение, хром, 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-он, коэффициент трения, коррозионная стойкость.

Введение

Электрохимическое хромирование — один из наиболее распространенных гальванических процессов. Покрытия на основе хрома используют как защитно-декоративные, износостойкие и антифрикционные [1–3]. Широкое распространение получили электролиты, содержащие Cr (VI). Однако, они неэкологичны: чем выше в них содержание Cr (VI), тем больше токсичных соединений хрома попадает в сточные воды. В настоящее время актуальной задачей является разработка электролитов хромирования на основе Cr (III), позволяющих получать покрытия с улучшенными свойствами.

Цель работы — получение хромовых покрытий из электролита на основе Cr (III) с добавкой 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-она и исследование их эксплуатационных свойств.

Методика эксперимента

Хром осаждали из электролита состава, г/л: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ — 50; Na_2SO_4 — 100; H_3BO_3 — 40; щавелевая кислота — 10; тиомочевина — 0,1. К указанному электролиту добавляли 5 мл/л насыщенного раствора 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-она в этиловом спирте.

Электрохимическое осаждение покрытий проводили на стальную основу (сталь 45) при температуре 50 °С. Адгезию полученных осадков оценивали, нанося сетку царапин (ГОСТ 9.302-79).

Электрохимические измерения проводили на импульсном потенциостате Р-30S. Потенциалы задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения.

Коэффициенты трения скольжения f электроосажденных покрытий на основе хрома определяли по формуле:

$$f = \frac{F_{\text{тр}}}{P} = \text{tg}\alpha,$$

где $F_{\text{тр}}$ — сила трения скольжения; P — сила, с которой контртело воздействует на испытуемую поверхность, α — угол при котором начинается скольжение контртела по поверхности образца.

В качестве контртела использовали стальной образец массой 1 г. Схема измерения коэффициента трения скольжения приведена в работе [4].

Определение коррозионной стойкости хромовых покрытий проводили по анодным потенциодинамическим кривым, полученным в 3%-м растворе NaCl при скорости развертки потенциала $V_p = 10$ мВ/с и скорости движения ленты $V_d = 1800$ мм/ч. Кривые регистрировали до резкого подъема тока. Коррозион-

ную стойкость покрытий оценивали по протяженности области потенциалов пассивного состояния.

Результаты и их обсуждение

Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные при электроосаждении хрома в присутствии 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксипенцилиден)-3Н-фуран-2-она и без добавки данного вещества, показывают, что введение 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксипенцилиден)-3Н-фуран-2-она в электролит хромирования приводит к смещению потенциалов в область более отрицательных значений (рис. 1). Данный эффект указывает на протекание катодного процесса со сверхполяризацией. Токи при электроосаждении хрома в присутствии 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксипенцилиден)-3Н-фуран-2-она уменьшаются. Вероятно, данная органическая добавка способствует комплексообразованию.

Для теоретического предположения о возможности существования комплекса фуранон – Cr (III) было проведено компьютерное моделирование органической молекулы 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксипенцилиден)-3Н-фуран-2-она (рис. 2) и построены возможные модели таких комплексов. Для расчетов использовали программный пакет Chem Office Ultra 8.0. Сначала, с помощью метода молекулярной динамики определяли оптимальную геометрию молекулы (наиболее устойчивая конформация). Затем с помощью программы МОРАС [5] (методом самосогласованного поля в представлении молекулярной орбитали как линейной комбинации атомных орбиталей) в приближении полуэмпирического квантово-химического метода, параметризацией РМЗ) проводили квантово-химические расчеты распределения зарядов в изучаемой молекуле.

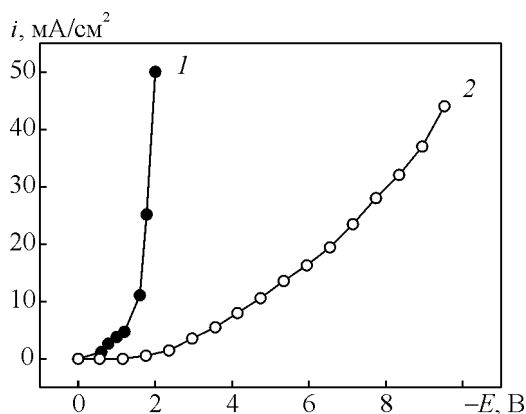


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые осаждения хрома: 1 – без добавки; 2 – в присутствии 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксипенцилиден)-3Н-фуран-2-она.

На основании электронного строения молекулы было выдвинуто предположение о возможном существовании двух типов комплексов: в виде планарного расположения органических молекул, схожих по строению с ферроценами [6, 7] и комплекс с хелатной координацией трех молекул фуранона вокруг иона Cr (III). В планарной структуре 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксипенцилиден)-3Н-фуран-2-она, с большой долей вероятности, может участвовать π-электронная система бензольного кольца расположенного в пятом положении. За хелатную структуру комплекса возможно отвечает гидроксильная группа арилиденного фрагмента и π-система гетероароматического цикла.

Для выявления основных центров координации в 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксипенцилиден)-3Н-фуран-2-оне был проведен расчет зарядов, который подтвердил предполагаемые центры взаимодействия

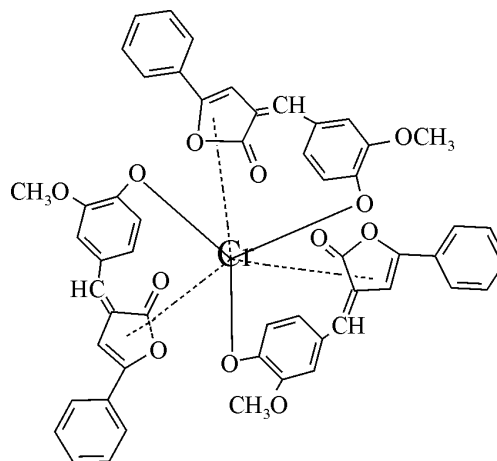


Рис. 2. Хелатный комплекс 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксипенцилиден)-3Н-фуран-2-она с ионом хрома.

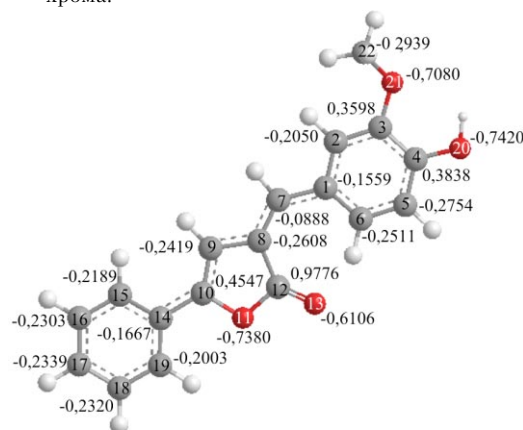


Рис. 3. Квантовохимическая модель 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксипенцилиден)-3Н-фуран-2-она с выборочной нумерацией по атомам углерода и кислорода.

арилметиленовых 3Н-фуран-2-онов с ионами хрома (рис. 3). На основании данного расчета была исключена возможность образования планарного строения комплекса фуранон – ион Cr (III) ввиду наличия сильного отрицательного заряда на атоме кислорода ОН-группы. Подтверждена хелатная структура (рис. 2), поскольку гетероароматический цикл несет более отрицательный заряд. Такая структура более выгодна как в пространственном строении, так и энергетически.

Очевидно, что введение в электролит хромирования 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-она приводит к структурным изменениям формирующихся покрытий, что должно сказываться на его функциональных свойствах. Одна из важных в практическом отношении характеристик металлических поверхностей — коэффициент трения скольжения f . Согласно закону Амонтона, коэффициент трения зависит от природы контактирующих материалов и не зависит от нагрузки. В случае покрытий, полученных в присутствии 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-она, значения f уменьшаются по сравнению с покрытиями хрома, полученными из электролита без данной органической добавки (табл. 1).

Таблица 1

Коэффициенты трения скольжения покрытий на основе хрома, полученных при различной плотности катодного тока

Покрытие	Коэффициенты трения скольжения f при i_k , А/дм ²		
	10	15	20
Хром без добавки	0,34	0,30	0,28
Хром с добавкой	0,25	0,22	0,20

Другой важной эксплуатационной характеристикой гальванических покрытий является коррозионная стойкость. Эксперименты, проведенные в 3% NaCl, показали, что ширина области потенциалов пассивного состояния $E_{\text{п}}$ для покрытий, осажденных в присутствии 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-она, превышает значения данной величины для хромовых покрытий, полученных без данной добавки (табл. 2). Этот эффект может быть обусловлен несколькими факторами. Покрытия с 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-оном являются более стойкими к коррозионному воздействию, так как при этом обеспечивается равномерное распределение коррозионного тока между центрами, препятствующими его распространению. Кроме того, вероятно, в этом случае в процессе термодинамических реакций на

Таблица 2

Ширина пассивной области $E_{\text{п}}$, В покрытий на основе хрома, полученных при различной плотности катодного тока

Покрытие	Ширина пассивной области $E_{\text{п}}$, В при i_k , А/дм ²		
	10	15	20
Хром без добавки	0,28	0,30	0,34
Хром с добавкой	0,40	0,45	0,48

границах фаз или по всему объему покрытий образуются соединения, более коррозионностойкие, чем электрохимический хром.

Выводы

Исследован процесс электроосаждения покрытий на основе хрома в присутствии 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-она.

Проведено компьютерное моделирование комплексов хрома и установлена хелатная структура данных комплексов.

Покрытия хрома, полученные из электролита, содержащего 5-фенил-3-(3-метокси-4-гидроксибензилиден)-3Н-фуран-2-он, обладают более низкими значениями коэффициента трения и высокой коррозионной стойкостью.

Литература

1. Беленький М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий. М.: Metallurgiya, 1985, 288 с.
2. Гальванотехника. Под ред. А.М. Гинберга, А.Ф. Иванова, Л.Л. Кравченко. М.: Metallurgiya, 1987, 736 с.
3. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование. М.: Глобус, 2007, 192 с.
4. Целуйкин В.Н., Соловьева Н.Д., Гунькин И.Ф. Перспективные материалы, 2007, № 5, с. 82 – 84.
5. Komornicki A., McIver J.W. Rapid geometry optimization for semiempirical molecular orbital methods. Chem. Phys. Lett., 1971, v. 10, iss. 3, p. 303 – 306.
6. Робертс Дж., Кассерио М. Основы органической химии, т. 2. М.: Мир, 1978, 887 с
7. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. М.: Высшая школа, 1972, 600 с.

References

1. Belenky M.A., Ivanov A.F. *Elektroosazhdeniye metallicheskikh pokryty* [Electro-deposition of metal coatings]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985, 288 p.
2. Ginberg A.M., Ivanov A.F., Kravchenko L.L. *Galvanotekhnika: Spravochnik* [Electrodeposition: Handbook]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 736 p.

3. Solodkova L.N., Kudryavtsev V.N. *Elektroliticheskoye khromirovaniye* [Electrolyte chromium plating]. Moscow, Globus Publ., 2007, 192 p.
4. Tseluykin V.N., Solovyeva N.D., Gunkin I.F. Vliyaniye fullerena C60 na svoystva elektroliticheskikh mednykh pokrytiy [Effect of C60 fullerene on electrolytic copper coatings properties]. *Perspektivnye materialy – Advanced materials*, 2007, no. 5, pp. 82 – 84.
5. McIver J.W., Komornicki A. Rapid geometry optimization for semi-empirical molecular orbital methods. *Chem. Phys. Lett*, 1971, vol. 10, iss. 3, pp. 303-306.
6. Roberts Dzh., Kasserio M. *Osnovy organicheskoy khimii* [Basics of organic chemistry], vol. 2, Moscow, Mir Publ., 1978, 887 p.
7. Stepanenko B.N. *Kurs organicheskoy khimii* [Rate of organic chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1972, 600 p.

Статья поступила в редакцию 16.06.2014 г.

Целуйкин Виталий Николаевич — *Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А., доктор технических наук, профессор, специалист в области гальванотехники. E-mail: tseluikin@mail.ru.*

Чадина Валерия Вячеславовна — *Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А., кандидат химических наук, доцент, специалист в области органической химии.*

Неверная Ольга Геннадьевна — *Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А., кандидат химических наук, доцент, специалист в области органической химии.*

Целуйкина Галина Васильевна — *Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А., кандидат технических наук, доцент, специалист в области гальванотехники.*

Electrochemical deposition of chromium in the presence of 5-phenil-3-(3-metoxy-4-hydroxybenzyliden)-3H-furan-2-on

V. N. Tseluikin, V. V. Chadina, O. G. Nevernaya, G. V. Tseluikina

Electrochemical deposition of chromium from electrolyte containing 5-phenil-3-(3-metoxy-4-hydroxybenzyliden)-3H-furan-2-on has investigated. Structure of chromium complexes has modeled. Chelate structure of these complexes has proposed. Tribological and corrosion properties of chromium coatings have been studied. Chromium deposits obtained from electrolyte with 5-phenil-3-(3-metoxy-4-hydroxybenzyliden)-3H-furan-2-on have low friction coefficients and high corrosion resistance.

Key words: electrodeposition, chromium, 5-phenil-3-(3-metoxy-4-hydroxybenzyliden)-3H-furan-2-on, sliding friction coefficient, corrosion resistance.

Tseluykin Vitaly — *Engels technological Institute, Branch of Gagarin Saratov State technical University, DrSci (Eng), professor;*

Chadina Valeriya — *Engels technological Institute, Branch of Gagarin Saratov State technical University, PhD, associated professor;*

Nevernaya Olga — *Engels technological Institute, Branch of Gagarin Saratov State technical University, PhD, associated professor;*

Tseluykina Galina — *Engels technological Institute, Branch of Gagarin Saratov State technical University, PhD, associated professor;*