

**МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Cr-Cr₃P
IN STATU NASCENDI ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМИРОВАНИЯ**

Е.Г. Винокуров, Т.Ф. Бурухина, Е.Ю. Напеденина

Евгений Геннадиевич Винокуров*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва,
Российская Федерация, 125047

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т., 31, к. 4, Москва,
Российская Федерация, 119071

Всероссийский институт научной и технической информации РАН, ул. Усиевича, 20, Москва, Российская
Федерация, 125315

E-mail: vin-62@mail.ru, vin@muctr.ru

Татьяна Федоровна Бурухина

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва,
Российская Федерация, 125047

E-mail: burukhina@bk.ru

Екатерина Юрьевна Напеденина

Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Стремянный пер., 36, Москва, Российская
Федерация, 117997

E-mail: katernap@gmail.com

В работе исследовано влияние таких параметров, как концентрация сульфата хрома и гипофосфита натрия, pH электролита, температура и плотность тока на процесс электроосаждения сплава хром-фосфор. Химический состав покрытий оценивали методами рентгеновского микроанализа (JSM-6490LV) и рентгенофазового анализа. Дробный план 2⁵⁻¹ ротатабельного центрального композиционного планирования был использован для получения математических моделей и многопараметрической оптимизации процесса с применением обобщенной функции желательности Харрингтона. Установлен разнонаправленный характер воздействия указанных факторов на параметры оптимизации. По результатам моделирования и анализа математического описания процесса предложен оптимальный состав электролита (в г/л) и условия электролиза: Cr₂(SO₄)₃·6H₂O – 285, Al₂(SO₄)₃·12H₂O – 120, Na₂SO₄ – 50, NaH₂PO₂·H₂O – 20, CO(NH₂)₂ – 70, pH – 1,3, температура – 35 °С, плотность тока – 46 А/дм². Результаты определения химического состава покрытий подтвердили образование сплава хром-фосфор. В зависимости от условий эксперимента наблюдались различные содержания фосфора в покрытии, выход по току и качество покрытий. Сплавы проявляли рентгеноаморфный характер при содержании фосфора около 6 мас.% и становились нанокристаллическими при содержании фосфора 16 мас.%. При этом происходило выделение фазы фосфида хрома – Cr₃P, зафиксированное на рентгеновских дифрактограммах, что свидетельствует об образовании нанокристаллических композиционных покрытиях Cr-Cr₃P в условиях зарождения (In Statu Nascendi). Полученные результаты относились к нетермообработанным образцам. Приемлемый выход по току наблюдался для сплава, полученного в оптимальных условиях 46 А/дм², 35 °С и pH 1,3 из электролита оптимального состава и был равен 13-14%. В этих условиях покрытие содержало 16 мас.% фосфора. Результаты данной работы также показывают важность использования методов оптимизации для получения металлических покрытий с контролируемыми свойствами для различных применений. Предложенная методика – один из инструментов поиска оптимальных возможных условий электроосаждения сплавов.

Ключевые слова: аморфные, нанокристаллические, планирование эксперимента, покрытия композиционные, сплав, сульфат хрома, хром, фосфид, фосфор, оптимизация, хромирование, электролит хромирования, электроосаждение, *in statu nascendi*

MULTI-RESPONSE OPTIMISATION OF ELECTRODEPOSITION OF NANO-CRYSTALLINE COMPOSITE COATINGS Cr-Cr₃P *IN STATU NASCENDI* FROM TRIVALENT CHROMIUM-BATHS

E.G. Vinokurov, T.F. Burukhina, E.Yu. Napedenina

Evgeny G. Vinokurov*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sqr., 9, Moscow, 125047, Russia
A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry of RAS, Leninskiy ave., 31, corp. 4, Moscow, 119071, Russia

All-Russian Institute of Scientific and Technical Information, RAS, Usievicha st., 20, Moscow, 125315, Russia
E-mail: vin-62@mail.ru*, vin@muctr.ru*

Tatiana F. Burukhina

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sqr., 9, Moscow, 125047, Russia
E-mail: burukhina@bk.ru

Ekaterina Yu. Napedenina

Plekhanov Russian University of Economics, Stremyannyi per., 36, Moscow, 117997, Russia
E-mail: katernap@gmail.com

In this paper the effect of parameters such as current density, temperature, electrolytic bath pH and concentration of chromium sulfate and sodium hypophosphite on the electrodeposition process of the Cr-P alloys was investigated. Chemical composition of the coatings was evaluated by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Experimental design 2⁵⁻¹ central composite design was used to evaluate the chemical composition of alloys, current efficiency and the appearance of coatings as well as to optimize the electrodeposition process of the alloy using Response Surface Methodology associated with experimental design. The Harrington desirability function was applied for optimization. The optimal composition of bath (in g/l) and electrolysis conditions are proposed: Cr₂(SO₄)₃·6H₂O – 285, Al₂(SO₄)₃·12H₂O – 120, Na₂SO₄ – 50, NaH₂PO₂·H₂O – 20, CO(NH₂)₂ – 70, pH – 1.3, temperature – 35 °C, current density – 46 A/dm². An acceptable current efficiency 13-14 % was observed for an alloy obtained under optimal conditions of 46 A/dm², 35 °C and pH 1.3 from an electrolyte of optimal composition. Under these conditions, the coating contained 16 wt.% phosphorus. The alloys were X-ray amorphous at a phosphorus content of about 6 wt.%. When the phosphorus content was 16 wt.% the alloys became nanocrystalline and the chromium phosphide – Cr₃P phase was released, which can be seen from the peaks on X-ray diffractograms. This indicates the formation of Cr-Cr₃P nanocrystalline composite coatings under nucleation conditions (in Statu Nascendi). Therefore, the results of this work show the importance of using optimization techniques to obtain metallic coatings with controlled properties for different types of applications.

Key words: amorphous, nanocrystalline, experiment design, composite coatings, alloy, chromium baths, chromium sulfate, phosphide, phosphorus, optimization, chrome plating, electrodeposition, *in statu nascendi*

Для цитирования:

Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Напеденина Е.Ю. Многопараметрическая оптимизация электроосаждения нанокристаллических композиционных покрытий Cr-Cr₃P *in statu nascendi* из электролитов трехвалентного хромирования. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 3. С. 73–81

For citation:

Vinokurov E.G., Burukhina T.F., Napedenina E.Yu. Multi-response optimisation of electrodeposition of nano-crystalline composite coatings Cr-Cr₃P *in statu nascendi* from trivalent chromium-baths. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 3. P. 73–81

ВВЕДЕНИЕ

Впервые сплав Cr-P был получен одним из авторов в 1992 г. электроосаждением из раствора сульфата хрома, мочевины, гипофосфита и других

компонентов [1]. Введение фосфора в состав хромовых покрытий приводит к повышению их коррозионной стойкости [2-4]. В дальнейшем появились другие работы [5-7], направленные на исследова-

ние характеристик подобного материала [8]: коррозионное поведение [2, 3, 9], микроструктура [5], защитные характеристики [4] и пр. Электролитические покрытия Cr-P представляют собой либо нанокристаллические твердые растворы фосфора в хромовой матрице [5], либо рентгеноаморфные материалы [6], что благоприятно с точки зрения противокоррозионной защиты [10]. На основе этих исследований разработаны более сложные сплавы, например, Cr-P-W [4, 11], Fe-Cr-P [12]. Ni-Cr-P [13, 14].

Превосходные коррозионные характеристики сплава Cr-P и других на его основе требуют оптимизации технологически важных параметров электроосаждения. Особенностью процесса хромирования из растворов на основе солей Cr(III) является образование в них кинетически инертных и устойчивых координационных соединений трехвалентного хрома [15-18], состав которых и pH в прикатодном слое [19] определяют закономерности электрокристаллизации хрома и элементный состав образующихся покрытий [11]. Эти обстоятельства в значительной степени затрудняют поиск оптимальных условий для осаждения покрытий.

Во многих работах, обычно, сосредотачивались на исследовании свойств покрытий. Технологически важные вопросы оптимизации состава раствора и условий электроосаждения обычно оставались за рамками проводимых исследований. Применение методов планирования эксперимента при исследовании технологических процессов [20-22], в том числе при электроосаждении металлов и сплавов [23-27], позволяет быстро, и с минимальными трудозатратами для проведения эксперимента, получить математическую модель процесса, выявить сложное влияние различных факторов и провести его оптимизацию. Планирование эксперимента, в отличие от одномерных методов, предполагает одновременное исследование влияния нескольких переменных, учитывает возможности их синергетического действия, что позволяет повысить достоверность полученных результатов, а также достичь уменьшения количества экспериментов, добиться лучшей производительности и КПД процесса [28].

Целью данной работы являлось исследование влияния концентрации сульфата хрома и гипофосфита натрия, pH, температуры и плотности тока на химический и фазовый состав, внешний вид и выход по току покрытий сплавов Cr-P при их электроосаждении с использованием планирования эксперимента и многокритериальная оптимизация процесса.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Планирование эксперимента

Задача определения оптимальных условий получения качественных покрытий сплавом хром-фосфор, имеющим аморфное строение и осаждающимся с высокой скоростью, многофакторная, и поэтому для дальнейших исследований был привлечен аппарат математического планирования эксперимента. Ранее было показано [1], что зависимость состава сплава и выхода по току от различных факторов не всегда линейна, следовательно, при планировании эксперимента необходимо было использовать планы второго порядка. Для получения математического описания процесса осаждения сплава использовали полуреплику ротатабельного центрального композиционного плана: 2^{5-1} . В качестве независимых переменных были выбраны концентрации (г/л) сульфата хрома (X1) и гипофосфита натрия (X2), pH (X3), температура (°C) (X4) и плотность тока (А/дм²) (X5). Все уровни планирования были реализованы в экспериментальной матрице и проанализированы с помощью программного обеспечения MatLab. Для оценки дисперсии воспроизводимости проводили шесть экспериментов в центре плана. Все эксперименты проводили в случайном порядке (рандомизировали). На основании предварительных опытов выбирали такие интервалы варьирования независимых переменных, когда при реализации матрицы планирования осаждаются металлические покрытия, а не оксидно-гидроксидные. Реальные и кодированные значения параметров, используемых в экспериментальной матрице, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Основной, верхний и нижний уровни и интервалы варьирования независимых переменных
Table 1. Main, upper and lower levels and intervals of variation of independent variables

Уровни варьирования: кодированные значения	Значения X в натуральных единицах				
	X1	X2	X3	X4	X5
0	250	20	1,5	35	46
+1	285	25	1,6	40	53
-1	215	15	1,4	30	39
+α = +2	320	30	1,7	45	60
-α = -2	180	10	1,3	25	32

Концентрация сульфата натрия поддерживалась на уровне 50 г/л, что обеспечивало максимальный выход по току и кроющую способность. Концентрация сульфата алюминия составляла 120 г/л и оставалась без изменений, так как ее уменьшение ухудшает качество покрытий, а увеличение до 150 г/л не приводит к существенному изменению состава

сплава и выхода по току [1]. Концентрация карбамида во всех опытах составляла 70 г/л, так как её увеличение вызывает, наряду с повышением выхода по току, снижение содержания фосфора в покрытии и рассеивающей способности электролита по металлу [1].

Электроосаждение покрытий

При приготовлении электролитов использовали реагенты квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.» и дистиллированную воду. Химический состав электролита представлен в табл. 2. Корректировку рН растворов проводили 10 М растворами H₂SO₄ или NaOH. Все электролиты готовили по методике, учитывающей особенности приготовления электролитов хромирования на основе соединений хрома(III) [29, 30].

Таблица 2

Состав электролита

Table 2. Chemical composition of the electrolytic bath

Компоненты электролита	Концентрация, г/л
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ·6H ₂ O	180-320
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·12H ₂ O	120
Na ₂ SO ₄	50
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	10-30
CO(NH ₂) ₂	70

Электроосаждение проводили в гальваностатическом режиме. Во всех экспериментах покрытия осаждали до тех пор, пока электрический заряд не достигал величины 360 Кл. Все опыты проводили в стеклянной ячейке объемом 1 дм³, термостатируемой с точностью ±1 °С. Перед проведением электролиза образцы обезжиривали венской известью и активировали в 10% растворе серной кислоты в течение 0,5-1,0 мин. Между указанными операциями образцы промывались дистиллированной водой. Катодами служили медные электрохимически полированные пластины площадью 4 см², анодом – свинцовая пластина, помещенная в керамическую диафрагму. Анолит – 10% раствор серной кислоты. Расстояние между катодом и диафрагмой составляло 2,5±0,5 см.

Параметры оптимизации

Параметрами оптимизации являлись: Y1 – качество покрытий; Y2 – содержание фосфора в сплаве; Y3 – выход по току сплава.

Качество покрытий (внешний вид в баллах по десятибалльной шкале): покрытие, блестящее по всей поверхности – 10, полублестящее – 8, матовое – 7, блестящее с включениями гидроокиси по краям – 5, матовое с включениями гидроокиси по краям – 3, отслаивающееся покрытие, непокрытый центр катода – 1.

Содержание (мас.%) фосфора в сплаве определяли по данным рентгеновского микроанализатора, которым был оснащен сканирующий электронный микроскоп JSM-6490LV фирмы JEOL. Энергетический диапазон анализа рентгеновского излучения лежал в интервале от 0 до 10 кэВ. Спектральное разрешение составляло 0,1-0,15 кэВ. Этим методом определялся состав сплава в локальном объеме 0,3 мкм³, что соответствует глубине 0,6-0,7 мкм. Диаметр участка поверхности, с которого получали аналитическую информацию, составлял ~1 мкм. Для каждого образца состав определяли не менее чем в трех точках. Результаты определений подвергались статистической обработке.

Выход по току сплава (%) определяли при прохождении 360 Кл электричества и с учетом известных значений процентного содержания (по массе) каждого элемента в полученных покрытиях, рассчитывали выход по току, используя законы Фарадея и формулу [28]:

$$WT = 100 \cdot \frac{m \cdot F}{I \cdot t} \cdot \sum_i \frac{w_i \cdot n_i}{M_i}$$

где *m* – масса осадка (г), *t* – время осаждения (с), *I* – общий ток, используемый при электроосаждении (А), *w_i* – массовая доля элемента, *n_i* – число электронов, переносимых каждым атомом металла или металлоида, *M_i* – молярная масса элемента (г/моль) и *F* – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль).

Основным параметром оптимизации являлась обобщенная функция желательности Харрингтона D, часто используемая при решении задач многопараметрической оптимизации [31, 32]. Определение обобщенной функции желательности проводили преобразованием измеренных значений откликов *y_i* в безразмерную шкалу желательности (*d_i*). В нашем случае ограничения *y_i* имеют односторонний характер. Разрабатываемый технологический процесс должен удовлетворять заданным требованиям по трем показателям: внешний вид покрытий, содержание фосфора в сплаве и выход по току. Удобной формой преобразования Y в d служит экспоненциальная зависимость [32]:

$$d = \exp[-\exp(b_0 + b_1 \cdot y)]$$

Коэффициенты *b₀* и *b₁* определялись по данным табл. 3 путем решения системы двух уравнений, составленных для значений Y, которым присвоены соответствующие значения функции желательности: 0,2 – плохо и 0,63 – удовлетворительно. Рассчитанные значения коэффициентов *b₀*, *b₁* для каждой функции желательности приведены в табл. 3. Обобщенную функцию желательности рассчитывали по формуле:

$$D = \sqrt[N]{\prod_{i=1}^{i=N} d_i}$$

Таблица 3

Соотношение между значениями свойств покрытий Y1, Y2, Y3 и числовыми отметками по шкале желательности (d)

Table 3. Relationship between the values of coating properties Y1, Y2, Y3 and numerical marks on the desirability scale (d)

Значение свойства	Внешний вид покрытия (Y1), баллы						w _p (Y2), мас. %		BT (Y3), %	
	1	3	5	7	8	10	5	10	5	15
Числовые отметки по шкале желательности (d)	0	0,2	0,37	0,63	0,8	1,0	0,2	0,63	0,2	0,63
b0	–						1,73		1,10	
b1	–						–0,25		–0,313	

Таблица 4

Матрица планирования и результаты опытов
Table 4. Experimental planning matrix: levels (coded) and results

№	X1	X2	X3	X4	X5	Y1	Y2	Y3	d1	d2	d3	D
1	+	+	+	+	+	3	14,7	12,9	0,160	0,866	0,549	0,424
2	–	+	+	+	–	7	20,6	8,6	0,630	0,968	0,359	0,603
3	+	–	+	+	–	1	20,8	9,0	0,000	0,970	0,377	0,000
4	–	–	+	+	+	7	17,2	11,2	0,630	0,927	0,477	0,653
5	+	+	–	+	–	7	23,8	6,4	0,630	0,986	0,259	0,544
6	–	+	–	+	+	1	16,1	11,5	0,000	0,982	0,490	0,000
7	+	–	–	+	+	7	20,8	12,7	0,630	0,970	0,541	0,691
8	–	–	–	+	–	1	11,1	9,5	0,000	0,706	0,400	0,000
9	+	+	+	–	–	7	13,2	8,5	0,630	0,814	0,358	0,568
10	–	+	+	–	+	7	10,6	15,0	0,630	0,674	0,631	0,645
11	+	–	+	–	+	10	6,0	21,2	1,000	0,288	0,809	0,615
12	–	–	+	–	–	7	15,5	16,1	0,630	0,891	0,669	0,721
13	+	+	–	–	+	7	11,3	14,5	0,630	0,718	0,612	0,652
14	–	+	–	–	–	1	14,3	10,2	0,000	0,855	0,432	0,000
15	+	–	–	–	–	8	17,6	14,0	0,800	0,934	0,593	0,762
16	–	–	–	–	+	5	5,7	21,5	0,370	0,261	0,815	0,429
17	–2	0	0	0	0	1	18,0	12,0	0,000	0,940	0,511	0,000
18	+2	0	0	0	0	1	19,9	11,9	0,000	0,962	0,511	0,000
19	0	–2	0	0	0	1	5,7	16,9	0,000	0,261	0,695	0,000
20	0	+2	0	0	0	1	17,4	11,5	0,000	0,930	0,490	0,000
21	0	0	–2	0	0	10	10,8	17,5	1,000	0,687	0,714	0,789
22	0	0	+2	0	0	1	9,4	17,6	0,000	0,587	0,715	0,000
23	0	0	0	–2	0	1	6,8	20,3	0,000	0,261	0,789	0,000
24	0	0	0	+2	0	1	16,4	12,3	0,000	0,868	0,524	0,000
25	0	0	0	0	–2	7	16,0	8,7	0,630	0,903	0,363	0,591
26	0	0	0	0	+2	1	8,4	17,3	0,000	0,505	0,708	0,000
27-32	0	0	0	0	0	1; 3; 3; 1; 5; 1	12,3; 13,6; 12,6; 9,9; 13,1; 7,4	13,2; 15,5; 15,4; 13,4; 14,6; 13,5	0; 0,16; 0,16; 0; 0,37; 0	0,773; 0,83; 0,787; 0,625; 0,810; 0,416	0,562; 0,649; 0,648; 0,570; 0,616; 0,571	0; 0,442; 0,434; 0; 0,569; 0

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Матрица планирования и результаты экспериментов представлены в табл. 4. Результаты химического анализа доказывают образование сплава Cr-P, так как осаждение фосфора происходило во

всех оцененных экспериментальных условиях (табл. 4).

Внешний вид покрытий в сильной степени зависел от pH раствора и плотности тока: покрытия приемлемого качества осаждались, когда pH и плотность тока находились на нижних уровнях.

Концентрации сульфата хрома, гипофосфита натрия и температура не оказывали явного влияния на качество покрытий.

Концентрация гипофосфита натрия, pH и температура раствора, плотность тока оказывают большее влияние на состав сплава, чем концентрация сульфата хрома. Соосаждение фосфора было предпочтительным, когда концентрация гипофосфита натрия и температура раствора находились на верхних уровнях планирования, а pH раствора и плотность тока – на нижних.

Выход по току сплава увеличивался с понижением концентрации гипофосфита натрия, температуры раствора и повышением плотности тока.

Аналогичные результаты были описаны в литературе [1].

Полученные результаты и проведенный краткий анализ показывают разнонаправленное влияние рассматриваемых факторов на параметры оптимизации, что еще раз подтверждает необходимость не только использования методов планирования экспериментов, но и применения для оптимизации обобщенной функции желательности Харрингтона.

По результатам опытов в центре плана для каждого Y и D рассчитаны дисперсии воспроизводимости: $S^2(Y1) = 2,667$, $S^2(Y2) = 5,638$, $S^2(Y3) = 1,079$, $S^2(D) = 0,0719$.

По результатам эксперимента рассчитаны коэффициенты уравнений регрессии для каждого параметра и после исключения незначимых коэффициентов и их пересчета получены следующие уравнения регрессии:

$$Y1 = 1,8 - 1,8X1X3 - 1,0X2X5 + 1,3X3^2 + 0,9X5^2 \quad (1)$$

$$Y2 = 11,1 + 1,39X2 + 2,87X4 - 2,07X5 - 2,22X1X3 + 1,22X4X5 + 2,15X1^2 \quad (2)$$

$$Y3 = 14,6 - 1,60X2 - 2,30X4 + 2,31X5 + 0,54X1X5 + 1,35X2X4 - 0,54X4X5 - X1^2 - 0,47X2^2 + 0,66X4^2 - 0,77X5^2 \quad (3)$$

$$D = 0,23 - 0,20X1X3 + 0,09X3^2 \quad (4)$$

Оценка адекватности уравнений регрессии экспериментальным данным проводилась с помощью критерия Фишера. Расчетное значение критерия Фишера составило: для Y1 – F = 2,8; для Y2 – F = 1,4; для Y3 – F = 2,5; для D – F = 4,3. Все эти значения меньше критического (4,6) при уровне значимости 0,05 для данного числа степеней свободы и дисперсии адекватности ($f_{ад} = 17-20$) и воспроизводимости ($f_{воспр} = 5$).

Уравнение (4) использовали для определения оптимальных условий процесса нанесения покрытий сплавом хром-фосфор. Полученное уравнение регрессии (4) для D задает поверхность отклика в виде гиперболического параболоида. На рис. 1 приведены линии равного уровня для различных значений D. Эти данные и анализ уравнения показывает, что на значение обобщенной функции желательности оказывают влияние концентрация сульфата хрома (X1) и pH раствора (X3). Для уменьшения гидролиза соединений хрома (III) целесообразно поддерживать pH на более низком уровне ($X3 = -2$, т.е. pH = 1,3), что также способствует повышению величины D (рис. 1). Тогда уравнение для D примет вид:

$$D = 0,59 + 0,40X1$$

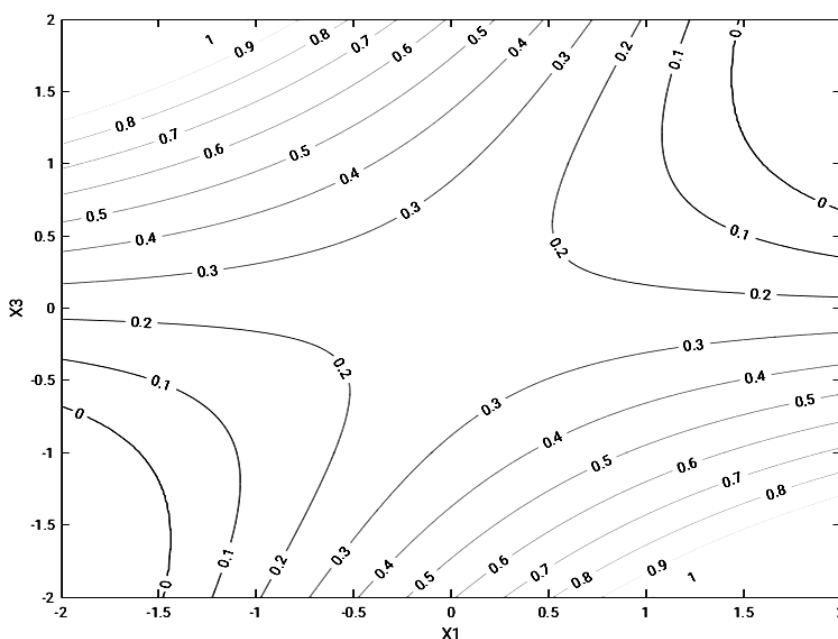


Рис. 1. Диаграмма линий равного уровня D при варьировании переменных X1 и X3

Fig. 1. Diagram of lines of equal level D under varying variables X1 and X3

Для максимизации обобщенной функции желательности достаточно принять значение $X1 = +1$, тогда D будет равно 1 (рис. 1). Другие факторы можно поддерживать на нулевом уровне. По результатам моделирования и анализа математического описания процесса можно предложить следующий оптимальный состав электролита (г/л) и условия электролиза (табл. 5).

В этих условиях должны получаться блестящие покрытия с выходом по току 14% и содержанием фосфора в сплаве 17,7 мас.% (расчеты проведены по уравнениям регрессии 2 и 3).

Таблица 5

Оптимальный состав электролита и условия электроосаждения

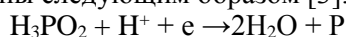
Table 5. Optimal chemical composition of the electrolytic bath and operating conditions

Компоненты электролита	Концентрация, г/л
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	285
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	120
Na_2SO_4	50
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	70
Условия электролиза	Значение
pH	1,3
Температура, °C	35
Плотность тока, A/дм ²	46

При экспериментальной проверке в оптимальных условиях получены блестящие покрытия с выходом по току 13% и содержанием фосфора в покрытии 16 мас.%. Разница между расчетами и экспериментом укладывается в ошибку воспроизводимости.

Для характеристики полученных покрытий применяли рентгенофазовый анализ, который показал, что в присутствии 6 мас.% фосфора покрытия сплавом Cr-P были рентгеноаморфными (рис. 2 а).

На рентгенограммах покрытий, полученных в оптимальных условиях и содержащих 16 мас.% фосфора, наблюдается рефлекс от фосфида хрома Cr_3P (рис. 2 б) и, соответственно, реализуется переход от аморфного состояния покрытий к нанокристаллическому и наблюдается выделение фазы фосфидов хрома. Реакции, приводящие к образованию фосфидов хрома в процессе электролиза, могут быть описаны следующим образом [3]:



$\text{Cr}(\text{III}) + 3\text{P} + 3\text{e} \rightarrow \text{CrP}_3$ (и другие фосфиды хрома).

На основании проведенных исследований получены оптимальные условия электроосаждения коррозионностойких покрытий сплавом хром-фосфор, имеющего нанокристаллическую структуру и обогащенного фосфидами хрома, что свидетельствует об образовании нанокристаллических композиционных покрытий, в условиях зарождения (*in Statu Nascendi*).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Винокуров Е.Г., Кудрявцев В.Н., Бондарь В.В.** Некоторые закономерности электроосаждения сплава хром-фосфор. *Защита металлов*. 1991. Т. 27. № 3. С. 448-452.
2. **Винокуров Е.Г., Кудрявцев В.Н., Бондарь В.В., Борш Е.** Коррозионные и защитные свойства покрытий аморфным сплавом хром-фосфор. *Защита металлов*. 1992. Т. 28. № 4. С. 659-664.
3. **Zeng Z., Liang A., Zhang J.** Electrochemical Corrosion Behavior of Chromium-Phosphorus Coatings Electrodeposited from Trivalent Chromium Baths. *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. N 24. P. 7344-7349. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.03.081.

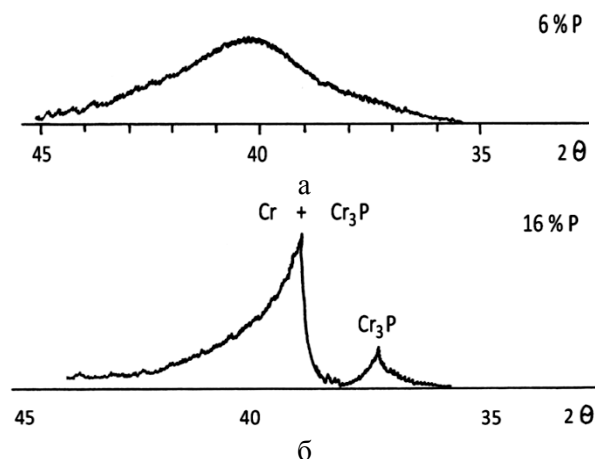


Рис. 2. Рентгеновские диффрактограммы в излучении $\text{CuK}\beta$ электролитических покрытий сплавом Cr-P при различном содержании фосфора: 6 (а) и 16 (б) мас.%

Fig. 2. X-ray ($\text{CuK}\beta$) diffractograms of Cr-P deposits at various concentrations of phosphorus: 6 (a) and 16 (б) mas.%

ВЫВОДЫ

Таким образом, с привлечением методологии математического планирования эксперимента предложена математическая модель процесса электроосаждения покрытий сплавом Cr-P. Полученные уравнения математических моделей для описания внешнего вида покрытий, содержания фосфора в сплаве, выхода по току сплава показывают разнонаправленное влияние рассматриваемых факторов на параметры оптимизации. Установлено, что основными факторами, влияющими на качество процесса в целом, являются концентрация сульфата хрома и pH раствора. Проведена многопараметрическая оптимизация процесса электроосаждения покрытий сплавом Cr-P с использованием обобщенной функции желательности Харрингтона, предложены оптимальный состав раствора, условия электроосаждения коррозионностойкого сплава хром-фосфор, имеющего нанокристаллическую структуру и обогащенного фосфидами хрома – Cr_3P .

REFERENCES

1. **Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N., Bondar V.V.** Certain Laws of the Electrodeposition of a Chromium-Phosphorus Alloy. *Protect. Met.* 1992. V. 27. N 3. P. 363-367.
2. **Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N., Bondar V.V., Borsh E.** Corrosion and Protective Properties of the Cr-P Metal Coatings. *Protect. Met.* 1992. V. 28. N 4. P. 659-664.
3. **Zeng Z., Liang A., Zhang J.** Electrochemical Corrosion Behavior of Chromium-Phosphorus Coatings Electrodeposited from Trivalent Chromium Baths. *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. N 24. P. 7344-7349. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.03.081.

4. **Kuznetsov V.V., Vinokurov E.G., Telezhkina A.V., Filatova E.A.** Electrodeposition of Corrosion-Resistant Cr-P and Cr-P-W Coatings from Solutions Based on Compounds of Trivalent Chromium. *J. Solid State Electrochem.* 2019. V. 23. N 8. P. 2367-2376. DOI: 10.1007/s10008-019-04347-w.
5. **Li B., Lin A., Gan F.** Preparation and Characterization of Cr-P Coatings by Electrodeposition from Trivalent Chromium Electrolytes using Malonic Acid as Complex. *Surf. Coat. Technol.* 2006. V. 201. N 6. P. 2578-2586. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.05.001.
6. **Zhang J., Gu C., Tong Y., Gou J., Wang X., Tu J.** Microstructure and Corrosion Behavior of Cr and Cr-P Alloy Coatings Electrodeposited from a Cr(III) Deep Eutectic Solvent. *RSC Advances.* 2015. V. 5. N 87. P. 71268-71277. DOI: 10.1039/c5ra13056e.
7. **Suarez O.J., Olaya J.J., Suarez M.F., Rodil S.E.** Corrosion Resistance of Decorative Chromium Films obtained from Trivalent Chromium Solutions. *J. Chilean Chem. Soc.* 2012. V. 57. N 1. P. 977-982. DOI: 10.4067/S0717-97072012000100005.
8. **Mahdavi S., Allahkaram S.R., Heidarzadeh A.** Characteristics and Properties of Cr Coatings Electrodeposited from Cr(III) Baths. *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. N 2. P. 026403. DOI: 10.1088/2053-1591/ae6b4f.
9. **Ramezani-Varzaneh H.A., Allahkaram S.R., Isakhani-Zakaria M.** Effects of Phosphorus Content on Corrosion Behavior of Trivalent Chromium Coatings in 3.5 Wt.% NaCl Solution. *Surf. Coat. Technol.* 2014. V. 244. P. 158-165. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.02.002.
10. **Кузнецов В.В., Тележкина А.В., Демаков А.Г., Баталов Р.С.** Электроосаждение коррозионностойкого сплава кобальт-хром-вольфрам из водно-диметилформамидного электролита. *Гальванотехника и обработка пов-ти.* 2017. Т. 25. № 1. С. 16–22. DOI: 10.47188/0869-5326_2017_25_1_16
11. **Тележкина А.В., Кузнецов В.В., Филатова Е.А., Некрасова Н.Е., Жуликов В.В., Колесников В.А.** Коррозионные и физико-механические свойства сплава Cr-P-W полученного электроосаждением из водно-диметилформамидных электролитов. *Физикохимия пов-ти и защита материалов.* 2019. Т. 55. № 6. С. 641-648. DOI: 10.1134/S0044185619060317.
12. **Demaree J.D.** Chemical and Structural Effects of Phosphorus on the Corrosion Behavior of Ion Beam Mixed Fe-Cr-P Alloys. *J. Electrochem. Soc.* 1993. V. 140. N 2. P. 331-343. DOI: 10.1149/1.2221047.
13. **Chanda U.K., Padhee S.P., Pathak A.D., Roy S., Pati S.** Effect of Cr Content on the Corrosion Resistance of Ni-Cr-P Coatings for PEMFC Metallic Bipolar Plates. *Mater. Renewabl Sustainable Energy.* 2019. V. 8. N 4. 20. DOI: 10.1007/s40243-019-0158-8.
14. **Chanda U.K., Behera A., Roy S., Pati S.** Evaluation of Ni-Cr-P Coatings Electrodeposited on Low Carbon Steel Bipolar Plates for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *Internat. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. N 52. P. 23430-23440. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.218.
15. **Баканов В.И., Нестерова Н.В., Якупов А.А.** Особенности электроосаждения нанокристаллических хромовых покрытий из электролитов на основе Cr(III). *Физикохимия пов-ти и защита материалов.* 2017. Т. 53. № 3. С. 270–277. DOI: 10.7868/S0044185617030056.
16. **Винокуров Е.Г., Кузнецов В.В., Бондарь В.В.** Моделирование равновесного состава и физико-химические свойства водных растворов сульфата хрома(III). *Коорд. химия.* 2004. Т. 30. № 7. С. 530–539.
17. **Винокуров Е.Г., Демидов А.В., Бондарь В.В.** Физико-химическая модель выбора комплексов для растворов хромирования на основе соединений Cr(III). *Коорд. химия.* 2005. Т. 31. № 1. С. 17-21.
4. **Kuznetsov V.V., Vinokurov E.G., Telezhkina A.V., Filatova E.A.** Electrodeposition of Corrosion-Resistant Cr-P and Cr-P-W Coatings from Solutions Based on Compounds of Trivalent Chromium. *J. Solid State Electrochem.* 2019. V. 23. N 8. P. 2367-2376. DOI: 10.1007/s10008-019-04347-w.
5. **Li B., Lin A., Gan F.** Preparation and Characterization of Cr-P Coatings by Electrodeposition from Trivalent Chromium Electrolytes using Malonic Acid as Complex. *Surf. Coat. Technol.* 2006. V. 201. N 6. P. 2578-2586. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.05.001.
6. **Zhang J., Gu C., Tong Y., Gou J., Wang X., Tu J.** Microstructure and Corrosion Behavior of Cr and Cr-P Alloy Coatings Electrodeposited from a Cr(III) Deep Eutectic Solvent. *RSC Advances.* 2015. V. 5. N 87. P. 71268-71277. DOI: 10.1039/c5ra13056e.
7. **Suarez O.J., Olaya J.J., Suarez M.F., Rodil S.E.** Corrosion Resistance of Decorative Chromium Films obtained from Trivalent Chromium Solutions. *J. Chilean Chem. Soc.* 2012. V. 57. N 1. P. 977-982. DOI: 10.4067/S0717-97072012000100005.
8. **Mahdavi S., Allahkaram S.R., Heidarzadeh A.** Characteristics and Properties of Cr Coatings Electrodeposited from Cr(III) Baths. *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. N 2. P. 026403. DOI: 10.1088/2053-1591/ae6b4f.
9. **Ramezani-Varzaneh H.A., Allahkaram S.R., Isakhani-Zakaria M.** Effects of Phosphorus Content on Corrosion Behavior of Trivalent Chromium Coatings in 3.5 Wt.% NaCl Solution. *Surf. Coat. Technol.* 2014. V. 244. P. 158-165. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.02.002.
10. **Kuznetsov V.V., Telezhkina A.V., Demakov A.G., Batalov R.S.** Electrodeposition of Corrosion-Resistant Cobalt-Chrome-Tungsten Alloy from Dimethylformamide Bath. *Galvanotekh. Obr. Pov.* 2017. V. 25. N 1. P. 16–22 (in Russian). DOI: 10.47188/0869-5326_2017_25_1_16
11. **Telezhkina A.V., Kuznetsov V.V., Filatova E.A., Nekrasova N.E., Zhulikov V.V., Kolesnikov V.A.** Corrosion and Physical-Mechanical Properties of Cr-P-W Alloy obtained by Electrodeposition from Water-Dimethylformamide Electrolytes. *Protect. Met. Phys. Chem. Surf.* 2019. V. 55. N 6. P. 1134-1141. DOI: 10.1134/S2070205119060315.
12. **Demaree J.D.** Chemical and Structural Effects of Phosphorus on the Corrosion Behavior of Ion Beam Mixed Fe-Cr-P Alloys. *J. Electrochem. Soc.* 1993. V. 140. N 2. P. 331-343. DOI: 10.1149/1.2221047.
13. **Chanda U.K., Padhee S.P., Pathak A.D., Roy S., Pati S.** Effect of Cr Content on the Corrosion Resistance of Ni-Cr-P Coatings for PEMFC Metallic Bipolar Plates. *Mater. Renewabl Sustainable Energy.* 2019. V. 8. N 4. 20. DOI: 10.1007/s40243-019-0158-8.
14. **Chanda U.K., Behera A., Roy S., Pati S.** Evaluation of Ni-Cr-P Coatings Electrodeposited on Low Carbon Steel Bipolar Plates for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *Internat. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. N 52. P. 23430-23440. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.218.
15. **Bakanov V.I., Nesterova N.V., Yakupov A.A.** Features of Electroplating of Nanocrystalline Chromium Coatings from Electrolytes Based on Cr(III). *Protect. Met. Phys. Chem. Surfaces.* 2017. V. 53. N 3. P. 426-432. DOI: 10.1134/S2070205117030054.
16. **Vinokurov E.G., Kuznetsov V.V., Bondar' V.V.** Aqueous Solutions of Cr(III) Sulfate: Modeling of Equilibrium Composition and Physicochemical Properties. *Rus. J. Coord. Chem.* 2004. V. 30. N 7. P. 496-504. DOI: 10.1023/B:RUCCO.0000034791.29424.1b.
17. **Vinokurov E.G., Demidov A.V., Bondar' V.V.** Physicochemical Model for Choosing Complexes for Chromium-Plating Solutions Based on Cr(III) Compounds. *Rus. J. Coord. Chem.* 2005. V. 31. N 1. P. 14-18. DOI: 10.1007/s11173-005-0027-0.
18. **Vinokurov E.G.** Thermodynamic Probability Model of Ligand Selection in Solutions Designed for Electrodeposition of Alloys and Multivalent Metals. *Protect. Met. Phys. Chem. Surfaces.* 2010. V. 46. N 5. P. 615-619. DOI: 10.1134/S2070205110050205.

18. **Винокуров Е.Г.** Вероятностно-термодинамическая модель выбора лигандов при разработке составов растворов для электроосаждения сплавов и мультивалентных металлов. *Физикохимия пов-ти и защита материалов*. 2010. Т. 46. № 5. С. 543–547.
19. **Leimbach M., Tschaar C., Schmidt U., Bund A.** Electrochemical Characterization of Chromium Deposition from Trivalent Solutions for Decorative Applications by EQCM and Near-Surface pH Measurements. *Electrochim. Acta*. 2018. V. 270. P. 104–109. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.03.011.
20. **Зиядуллаев М.Э., Каримов Р.К., Зухурова Г.В., Абдуразаков А.Ш., Сагдуллаев Ш.Ш.** Оптимизация процесса синтеза 6-нитро-3,4-дигидрохиназолин-4-она. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 7. С. 48–53. DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6145.
21. **Гокжаев М.Б., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д.** Оптимизация состава раствора для получения никель-медь-фосфорных покрытий. *Неорган. материалы*. 2008. Т. 44. № 12. С. 1461–1463.
22. **Мясников С.К., Кулов Н.Н.** Моделирование процесса разделения нефтеносного песка. *Теорет. основы хим. технологии*. 2017. Т. 51. № 1. С. 3–14. DOI: 10.7868/S0040357117010146.
23. **Katirci R.** Statistical Optimisation of Trivalent Chromium Bath and Characterisation of Coating Defects. *Surf. Eng.* 2015. V. 31. N 6. P. 465–471. DOI: 10.1179/1743294415Y.0000000013.
24. **Oliveira J.A.M., Raulino A.M.D., Raulino J.L.C., Campos A.R.N., Prasad S., de Santana R.A.C.** Effect of Current Density and pH in Obtaining the Ni-Fe Alloy by Electrodeposition. *Revista Materia*. 2017. V. 22. № 1. P. e11773. DOI: 10.1590/S1517-707620170001.0105.
25. **Poroeh-Seritan M., Cretescu I., Cojocaru C., Amariei S., Suciuc C.** Experimental design for modelling and multi-response optimization of Fe-Ni electroplating process. *Chem. Eng. Res. Design*. 2015. V. 96. P. 138–149. DOI: 10.1016/j.cherd.2015.02.014.
26. **De J., Biswas N., Rakshit P., Sen R. S., Oraon B., Majumdar G.** Computation and Optimisation of Electroless Ni-Cu-P Coating using Evolutionary Algorithms. *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* 2015. V. 10. N 5. P. 2273–2283.
27. **Oliveira J.A.M., de Almeida A.F., Campos A.R.N., Prasad S., Alves J.J.N., de Santana R.A.C.** Effect of Current Density, Temperature and Bath pH on Properties of Ni–W–Co Alloys obtained by Electrodeposition. *J. Alloys Comp.* 2021. V. 853. P. 157104. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157104.
28. **Oliveira A.L.M., Costa J.D., de Sousa M.B., Alves J.J.N., Campos A.R.N., Santana R.A.C., Prasad S.** Studies on electrodeposition and characterization of the Ni-W-Fe alloys coatings. *J. Alloys Comp.* 2015. V. 619. P. 697–703. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.09.087.
29. **Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N.** Features of the Preparation of Chromium-Plating Electrolytes Based on Compounds of Chromium(III). *Protect. Metals*. 1992. V. 28. N 2. P. 255–258.
30. **Винокуров Е.Г., Кудрявцев В.Н.** Особенности приготовления электролитов хромирования на основе соединений хрома(III). *Защита металлов*. 1992. Т. 28. № 2. С. 331–334.
31. **Midi H., Aziz N.A.** Augmented Desirability Function for Multiple Responses with Contaminated Data. *J. Eng. Appl. Sci.* 2018. V. 13. N 16. P. 6626–6633. DOI: 10.3923/jeasci.2018.6626.6633.
32. **Мурадова П.А., Зулфугарова С.М., Шакунова Н.В., Гусейнова Э.М., Аскерова А.И., Литвишков Ю.Н.** Оценка эффективности катализаторов реакции совместного глубокого окисления углеводородов и монооксида углерода, протекающей под воздействием СВЧ излучения. *Журн. приклад. химии*. 2017. Т. 90. № 7. С. 921–926.
19. **Leimbach M., Tschaar C., Schmidt U., Bund A.** Electrochemical Characterization of Chromium Deposition from Trivalent Solutions for Decorative Applications by EQCM and Near-Surface pH Measurements. *Electrochim. Acta*. 2018. V. 270. P. 104–109. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.03.011.
20. **Ziyadullaev M.E., Karimov R.K., Zukhurova G.V., Abdurazakov A.S., Sagdullaev S.S.** Synthesis Optimization of 6-Nitro-3,4-Dihydroquinazoline-4-One. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2020. V. 63. N 7. P. 48–53. DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6145.
21. **Gokzhaev M.B., Morgunov A.V., Skopintsev V.D.** Optimizing Solution Composition for the Chemical Deposition of Nickel-Copper-Phosphorus Alloys. *Inorg. Materials*. 2008. V. 44. N 12. P. 1319–1321. DOI: 10.1134/S0020168508120108.
22. **Myasnikov S.K., Kulov N.N.** Modeling the Separation of Oil Sand. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. N 1. P. 1–11. DOI: 10.1134/S0040579517010146.
23. **Katirci R.** Statistical Optimisation of Trivalent Chromium Bath and Characterisation of Coating Defects. *Surf. Eng.* 2015. V. 31. N 6. P. 465–471. DOI: 10.1179/1743294415Y.0000000013.
24. **Oliveira J.A.M., Raulino A.M.D., Raulino J.L.C., Campos A.R.N., Prasad S., de Santana R.A.C.** Effect of Current Density and pH in Obtaining the Ni-Fe Alloy by Electrodeposition. *Revista Materia*. 2017. V. 22. № 1. P. e11773. DOI: 10.1590/S1517-707620170001.0105.
25. **Poroeh-Seritan M., Cretescu I., Cojocaru C., Amariei S., Suciuc C.** Experimental design for modelling and multi-response optimization of Fe-Ni electroplating process. *Chem. Eng. Res. Design*. 2015. V. 96. P. 138–149. DOI: 10.1016/j.cherd.2015.02.014.
26. **De J., Biswas N., Rakshit P., Sen R. S., Oraon B., Majumdar G.** Computation and Optimisation of Electroless Ni-Cu-P Coating using Evolutionary Algorithms. *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* 2015. V. 10. N 5. P. 2273–2283.
27. **Oliveira J.A.M., de Almeida A.F., Campos A.R.N., Prasad S., Alves J.J.N., de Santana R.A.C.** Effect of Current Density, Temperature and Bath pH on Properties of Ni–W–Co Alloys obtained by Electrodeposition. *J. Alloys Comp.* 2021. V. 853. P. 157104. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157104.
28. **Oliveira A.L.M., Costa J.D., de Sousa M.B., Alves J.J.N., Campos A.R.N., Santana R.A.C., Prasad S.** Studies on electrodeposition and characterization of the Ni-W-Fe alloys coatings. *J. Alloys Comp.* 2015. V. 619. P. 697–703. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.09.087.
29. **Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N.** Features of the Preparation of Chromium-Plating Electrolytes Based on Compounds of Chromium(III). *Protect. Metals*. 1992. V. 28. N 2. P. 255–258.
30. **Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N.** Procedure Peculiarities in Preparing Electrolyte on Cr(III) Base. *Zashchita Metallov*. 1992. V. 28. N 2. P. 331–334 (in Russian).
31. **Midi H., Aziz N.A.** Augmented Desirability Function for Multiple Responses with Contaminated Data. *J. Eng. Appl. Sci.* 2018. V. 13. N 16. P. 6626–6633. DOI: 10.3923/jeasci.2018.6626.6633.
32. **Muradova P.A., Zul'fugarova S.M., Shakunova N.V., Guseynova E.M., Askerova A.I., Litvishkov Y.N.** Evaluation of the Performance of Catalysts for Joint Deep Oxidation of Hydrocarbons and Carbon Monoxide Under the Action of UHF Radiation. *Rus. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 7. P. 1130–1135. DOI: 10.1134/S1070427217070163.

Поступила в редакцию (Received) 23.11.2020

Принята к опубликованию (Accepted) 17.12.2020