



# ХРОМОВОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ, МОДИФИЦИРОВАННОЕ ОКСИДОМ ГРАФЕНА

## CHROMIUM GALVANIC COATING MODIFIED BY GRAPHENE OXIDE

М.Насрауи\*, аспирант, (ORCID: 0000-0002-8152-1793), Ю.В.Литовка, д.т.н., проф.,  
(ORCID: 0000-0002-5792-340X) / nasraoui.mariem@gmail.com

M.Nasraoui\*, post-graduate, (ORCID: 0000-0002-8152-1793), Yu.V.Litovka, Doctor of Sc. (Technical), Prof.,  
(ORCID: 0000-0002-5792-340X)

DOI: 10.22184/1993-8578.2020.13.1.34.38

Получено: 16.11.2020 г.

Проведено экспериментальное исследование микротвердости полученного хромового гальванического покрытия из стандартного электролита, наномодифицированного оксидом графена. Выявлено, что при добавлении в электролит оксида графена с концентрацией 10 мг/л микротвердость хромового покрытия возрастает до 1064 кг/мм<sup>2</sup> (по сравнению с хромовым покрытием, полученным из стандартного электролита хромирования без добавок, увеличение микротвердости составляет 19,8%).

The microhardness of galvanic chromium coating obtained from a standard electrolyte nanomodified by graphene oxide has been studied experimentally. It was observed that when graphene oxide is added to the electrolyte at a concentration of 10 mg/l, the microhardness of the chromium coating increases to 1,064 kg/mm<sup>2</sup> (as compared with the chromium coating obtained from the standard chromium electrolyte without additives; the increase in microhardness is 19.8%).

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее проведенные исследования показали, что использование наночастиц, однослойных углеродных нанотрубок [1], многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) марки "Таунит" [2] и нанодiamondов [3] в хромовых гальванических процессах позволяет получать положительные результаты с точки зрения повышения функциональных свойств гальванических покрытий и, в частности, повышения микротвердости и износостойкости покрытий.

Выявлено, что при концентрации однослойных углеродных нанотрубок 50 мг/л микротвердость хромового покрытия возрастает до 858 кг/мм<sup>2</sup> [1], при концентрации многослойных углеродных нанотрубок 80 мг/л микротвердость хромового покрытия возрастает до 1 024 кг/мм<sup>2</sup> [2], при концентрации

нанодiamondов 12 г/л микротвердость хромового покрытия возрастает до 1 050 кг/мм<sup>2</sup> [3]. По сравнению с хромовым покрытием, полученным из стандартного электролита хромирования без добавок, увеличение микротвердости составляет, соответственно, 16, 20 и 23%.

Интересные результаты получены при использовании в гальванотехнике достаточно нового наноматериала - оксида графена (GO). Значительное увеличение сопротивления поляризации и снижение скорости коррозии наблюдались для композиционных покрытий Zn-GO по сравнению с чистым покрытием Zn [4]. Скорость коррозии постепенно снижалась с увеличением количества оксида графена в покрытиях. При добавлении в электролит оксида графена с разными концентрациями (0,125, 0,25,

\* Тамбовский государственный технический университет / Tambov state technical university.



0,375 и 0,5 г/л) получено увеличение толщины покрытия до 6,41 мкм. Добавление оксида графена изменило микроструктуру и морфологию электроосажденных композиционных покрытий Zn-GO.

Опираясь на позитивный опыт применения наночастиц: ОУНТ, МУНТ марки "Таунит" и наноалмазов в гальванотехнике, представляет интерес проведение исследований влияния оксида графена на характеристики гальванических процессов и, в частности, на микротвердость хромовых покрытий (фотография оксида графена, полученная с использованием атомно-силового микроскопа, представлена на рис.1).

Технология получения оксида графена основана на усовершенствованном методе Хаммера – Оффемана, который заключается в окислении природного графита перманганатом калия в среде концентрированной серной кислоты и разбавлении реакционной смеси водой. После этого осуществляют обработку реакционной смеси вторым окислителем (перекисью водорода) и промывку полученного углеродсодержащего

продукта окисления раствором кислоты, затем водой. В качестве углеродного материала используют графит, а перед обработкой перманганатом калия графит дополнительно обрабатывают раствором перекиси водорода в серной кислоте, причем количество перекиси водорода берут от 0,15 до 0,30 масс. ч. на 1 масс. ч. графита в пересчете на 100%-ную перекись водорода [5]. После отмытки от кислот и солей марганца продукт представляет собой водную дисперсию с концентрацией сухого вещества (оксида графена) 1%. ООО "НаноТехЦентр" (г. Тамбов) выпускает два вида оксида графена: стандартный оксид графена и оксид графена глубокого окисления. Оксид графена глубокого окисления отличается меньшим латеральным размером чешуек (порядка 1-5 мкм) и улучшенной коллоидной стабильностью в водных растворах.

Целью работы является исследование микротвердости полученного осадка технологического процесса получения наномодифицированного хромового гальванического покрытия при добавлении в электролит оксида графена.

## INTRODUCTION

Previous studies have shown that the use of nanoparticles, single-walled carbon nanotubes [1], multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) of the Taunit brand [2] and nanodiamonds [3] in chromium galvanic processes enables to obtain positive results in terms of increasing the functional properties of galvanic coatings and, in particular, increasing the microhardness and wear-resistance of coatings.

It was observed that the use of single-walled carbon nanotubes concentration of 50 mg/l increases the chromium coating microhardness to 858 kg/mm<sup>2</sup> [1], at multi-walled carbon nanotubes concentration of 80 mg/l – to 1,024 kg/mm<sup>2</sup> [2] and when nanodiamond concentration is equal to 12 g/l the chromium coating microhardness

grows to 1,050 kg/mm<sup>2</sup> [3]. In comparison with the chromium coating obtained from a standard electrolyte without additives the microhardness arises to 16, 20 and 23%, correspondingly.

Interesting results were obtained when using a comparatively new nanomaterial in the galvanotechnics, so-called grapheme oxide (GO). The significant increase of polarization resistance and decrease of the corrosion rate have been observed in case of Zn-GO composite coatings as compared with a pure Zn-coating. The corrosion rate gradually drops with an increase in the amount of graphene oxide in the coatings. Adding of graphene oxide at different concentrations (0.125, 0.25, 0.375 и 0.5 g/l) to the electrolyte leads to accretion of the coating up to 6.41 μ. The

microstructure and morphology of the electrically deposited composite Zn-GO coatings were changed by adding of the graphene oxide.

It is interesting to investigate the influence of graphene oxide on the galvanic process characteristics, particularly, on microhardness of the chromium coatings (see a photo of graphene oxide obtained using an atomic-force microscope in Fig.1) on the basis of a positive experience of applying the nanoparticles, SWCNTs, MWCNTs of the Taunit brand and nanodiamonds in galvanotechnics.

The technology of graphene oxide production is based on the improved method of Hummer – Offerman, where natural graphite is oxidized with potassium permanganate in the concentrated sulfuric acid medium with followed dilution of the

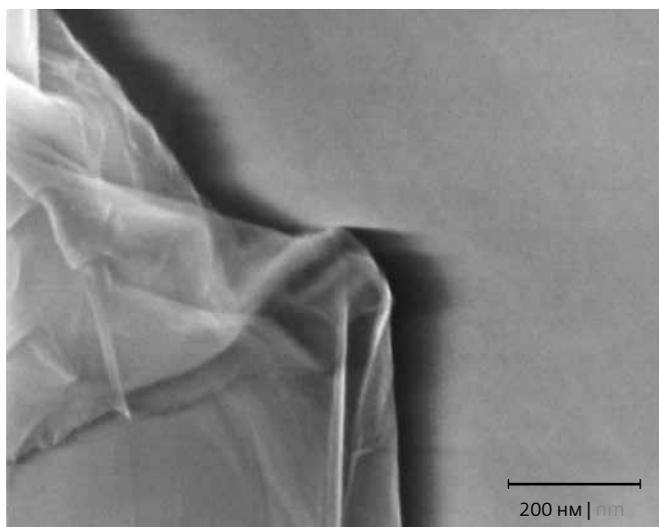


Рис.1. Оксид графена

Fig.1. Graphene oxide

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Получение гальванического хромового покрытия осуществлялось с помощью наиболее распространенного в промышленности стандартного сульфатного электролита хромирования следующего состава: ангидрид хрома  $\text{CrO}_3$  – 250 г/л; серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 2,5 г/л.

В исследовании в качестве катода применялись квадратные пластины, изготовленные из стали Ст3 площадью  $0,1 \text{ дм}^2$  ( $30 \times 30 \text{ мм}$ ). Покрывалась только сторона, обращенная к аноду; обратная сторона изолировалась.

В качестве анода использовалась свинцовая пластина следующего состава: 10% олова и 90% свинца. Соотношение площади анод – катод 1:1.

После приготовления и приработки электролита хромирования осуществили нанесение хромового покрытия из электролита без добавок.

Далее осуществили нанесение хромового покрытия из электролита, в который добавлялся в разных концентрациях (от 7 до 52 мг/л) оксид графена глубокого окисления, который выпускается ООО "НаноТехЦентр". Перед введением в рабочий электролит водная дисперсия оксида графена глубокого окисления обрабатывалась ультразвуком для уменьшения агрегации частиц.

В каждом варианте наносили покрытие на пять деталей. Микротвердость Н<sub>μ</sub> полученного покрытия измерялась с помощью прибора ПМТ-3М.

Микротвердомер ПМТ-3М предназначен для измерения микротвердости материалов методом вдавливания в испытуемый материал алмазного наконечника Виккерса с квадратным основанием четырехгранной пирамиды, обеспечивающей геометрическое и механическое подобие отпечатков по мере углубления индентора под действием нагрузки. Измерение диагоналей отпечатков производили с помощью фотоэлектрического окулярного микрометра ФОМ-1-16 с автоматической обработкой результатов измерения. Погрешность измерения составляла 2%.

reaction mixture with water. After that the reaction mixture is treated with another oxidizer (hydrogen peroxide) and the prepared carbon-contained oxidation product is washed first with an acid solution then with water. Graphite is used as a carbon-contained material. Before being treated with potassium permanganate, the hydrogen peroxide sulfuric acid solution is applied to wash graphite. In this case hydrogen peroxide should be applied in the amount of 0.15 to 0.30 mass units per 1 mass unit of graphite in terms of 100% hydrogen

peroxide [5]. The final product is water dispersion with a concentration of dry substance (graphene oxide) equal to 1% after washing out acids and manganese salts. NanoTechCentre LLC produces two types of graphene oxide: standard graphene oxide and graphene oxide of deep oxidation. The graphene oxide of deep oxidation differs from the standard one by smaller lateral size of flakes (nearby 1-5 μ) and improved colloidal stability of aqueous solutions. The aim of the work is to study microhardness of the precipitate obtained when producing the

nanomodified chromium galvanic coating by doping electrolyte with graphene oxide.

## RESEARCH METHODS

Galvanic chromium coating was achieved with the aid of a widely used industrial product – the standard sulphate electrolyte for chroming of the following composition: chromium anhydride  $\text{CrO}_3$  – 250 g/l; sulphuric acid  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 2,5 g/l.

Square plates made of St3 grade steel of  $0.1 \text{ дм}^2$  ( $30 \times 30 \text{ мм}$ ) were used as the cathode in the experimental



Таблица 1. Результаты экспериментов по определению микротвердости хромового покрытия с разными концентрациями оксида графена глубокого окисления  
 Table 1. Experimental results of the chromium coating microhardness at different concentrations of the graphene oxide of deep oxidation

№ п/п	Концентрация GO, мг/л Concentration of GO, mg/l	Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup> Microhardness, kg/mm <sup>2</sup>	Микротвердость (относительное значение), % Microhardness, (relative value), %
	0	888	100
	7	1057	119,031
	10	1064	119,819
	17	1036	116,666
	35	1028	115,765
	52	764	86,036

На каждом образце микротвердость измерялась в пяти точках, в которых отпечатки получались симметричными, после чего результат усреднялся. Далее проводилось усреднение по всем пяти деталям каждого эксперимента.

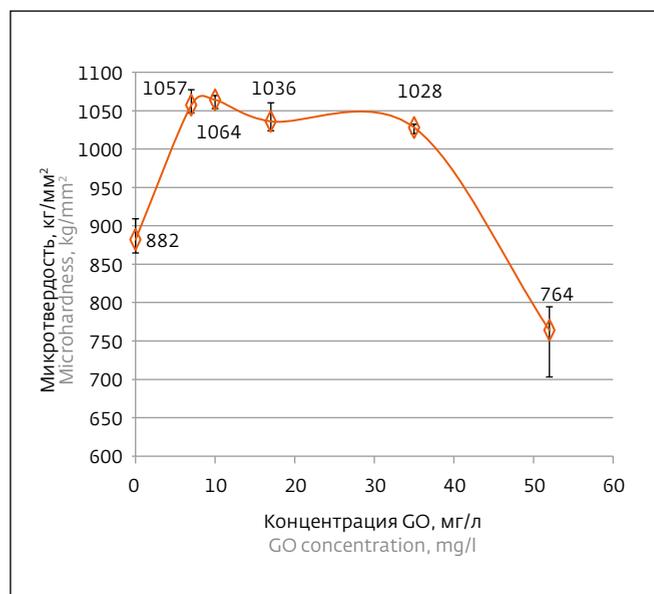


Рис.2. Зависимость микротвердости хромового покрытия от концентрации оксида графена глубокого окисления  
 Fig.2. Chromium coating microhardness versus the concentration of graphene oxide of deep oxidation

**РЕЗУЛЬТАТЫ**

Результаты представлены в табл.1 и на рис.2 (на рис.2 указаны среднее значение и дисперсия экспериментальных данных).

**ОБСУЖДЕНИЕ**

В результате проведенных экспериментов выявлено, что микротвердость хромового покрытия при добавлении оксида графена глубокого окисления

research. Only the side of the plate facing the anode was coated, the other side was isolated.

A lead plate of the following composition: 10% tin and 90% lead was used as the anode. The ratio of the area of the anode to cathode was 1:1.

Plating of the chromium coating was performed after the preparation and ageing of the chromium electrolyte without additives.

Then, a chromium coating doped with graphene oxide of deep oxidation at various concentrations (from 7 to 52 mg/l)

produced in NanoTechCenter LLC, Tambov city, was applied. Aqueous dispersion of graphene oxide of deep oxidation was treated by ultrasonic before adding it into the working electrolyte in order to decrease the aggregation of the particles. Coated were 5 parts for every combination of concentrations. Microhardness H<sub>μ</sub> of the obtained coating was measured using of PMT-3M tester.

The PMT-3M microhardness tester is designed to measure microhardness of materials by pressing a Vickers diamond tip with a square base of

a tetrahedral pyramid into the test material, which provides geometric and mechanical similarity of prints as the indenter deepens under the action of the load. Diagonals of the prints were measured using a FOM-1-16 photoelectric ocular micrometer with automatic processing of the measured results. The measurement error was 2%.

Microhardness of each sample was measured at 5 points where the prints were symmetrical, after which the results were averaged. Further averaging was carried out for all 5 parts of each experiment.



возрастает, при этом наибольшее значение микротвердости ( $1064 \text{ кг/мм}^2$ ) получено при концентрации оксида графена глубокого окисления  $10 \text{ мг/л}$  (по сравнению с хромовым покрытием, полученным из стандартного электролита хромирования без добавок, увеличение микротвердости составляет  $19,8 \%$ ).

### ВЫВОДЫ

Проведено экспериментальное исследование микротвердости полученного хромового гальванического покрытия из стандартного электролита, наномодифицированного оксидом графена глубокого окисления.

Экспериментально установлено, что добавление оксида графена глубокого окисления увеличивает микротвердость хромового покрытия. Выявлено, что наивысшая микротвердость была получена при добавлении оксида графена с концентрацией  $10 \text{ мг/л}$ , микротвердость хромового покрытия увеличивается с  $888$  до  $1064 \text{ кг/мм}^2$  (по сравнению с хромовым покрытием, полученным из стандартного электролита хромирования без добавок, увеличение микротвердости составляет  $19,8\%$ ).

Хромовое покрытие с повышенной микротвердостью (и, как следствие, с повышенной износостойкостью) представляет интерес для использования на деталях, подверженных динамическим нагрузкам в режиме трения. Срок эксплуатации деталей, хромовое покрытие на которых получено из электролита

с оксидом графена, существенно выше, чем при использовании традиционного хромового покрытия.

### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Литовка Ю.В., Насрауи М., Кузнецова О.А., Майстренко Н.В. Модифицированные однослойными углеродными нанотрубками хромовые гальванические покрытия // Упрочняющие технологии и покрытия. 2018. Т. 14. № 10. С.463-465.
2. Литовка Ю.В., Дьяков И.А., Кузнецова О.А., Ткачев А.Г., Попов Д.Ю., Столяров Р.А. Наномодифицированные хромовые гальванические покрытия // Гальванотехника и обработка поверхности. 2011. Т. XIX. № 4. С.29-33.
3. Dolmatov V.Yu., Burkat G.K., Myllymaki V., Vehanen A. Electrochemical Chromium-Diamond Coating // Journal of Superhard Materials. 2015. Vol. 37. No. 2. PP. 82-100.
4. Rekha M.Y. Chandan Srivastava Microstructure and corrosion properties of zinc-graphene oxide composite coatings // Corrosion Science 152 (2019) 234-248.
5. Пат. 2709594 Российская Федерация, МПК С01В 32/198, В82В 3/00, В82У 40/00. Способ получения оксида графена. Ткачев А.Г., Мележик А.В., Осипов А.А., Ткачев М.А. / Заявитель и патентообладатель ООО "НаноТехЦентр" (RU). - № 2018134006; заявл. 26.09.18; опубл. 18.12.19, Бюл. № 35.

### RESULTS

The results are presented in Table 1 and Fig.2 (Fig.2 shows average value and dispersion of the experimental data)

### DISCUSSING

As a result of the experiments, it was found that the microhardness of the chromium coating doped with the graphene oxide of deep oxidation increases, while the highest microhardness ( $1,064 \text{ kg / mm}^2$ ) was obtained at  $10 \text{ mg/l}$  concentration of graphene oxide of deep oxidation (as compared to the chromium coating obtained from standard

chromium electrolyte without additives, the increase in microhardness is  $19,8\%$ ).

### CONCLUSIONS

An experimental study of microhardness of the obtained chromium plating from a standard electrolyte nanomodified with the graphene oxide of deep oxidation was carried out.

It was experimentally established that addition of the graphene oxide of deep oxidation increases microhardness of the chromium coating. It was found that the highest microhardness was obtained by adding graphene

oxide at a concentration of  $10 \text{ mg/l}$ , the chromium coating microhardness increases from  $888 \text{ kg/mm}^2$  to  $1,064 \text{ kg/mm}^2$  (as compared with the chromium coating obtained from the standard chromium electrolyte without additives, the increase in microhardness is  $19,8\%$ ).

A chrome coating of increased microhardness (and, as a result, of increased wear resistance) is interesting for use on parts subject to dynamic loads in a friction mode. Lifetime of the chromium-coated parts obtained from the electrolyte with graphene oxide is significantly longer than with a conventional chromium coating. ■

# ВЫСТАВКА IPhEB

Для влюбленных в фармотрасль



15–17 апреля 2020  
Санкт-Петербург

[gotoipheb.com](http://gotoipheb.com)