

УДК 621.357.7.035.4:669.268.7(088.8) (520): 621.35.
035.22:681.3

Н.М.Сербиновская, И.Д.Кудрявцева, канд. техн. наук,
Ю.К.Высоцкий, Ф.И.Кукоз, докт. техн. наук (НПИ)

ПРИМЕНЕНИЕ АЛГОРИТМА "ВЕТВЯЩАЯСЯ
СТРАТЕГИЯ" ПРИ ВЫБОРЕ ФАКТОРОВ,
ВЛИЯЮЩИХ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ХРОМА
ИЗ РАСТВОРОВ СОЕДИНЕНИЙ Cr (III)

Хромирование из электролитов на основе солей хрома (III) - одно из перспективных направлений гальванотехники [1]. В литературе [2, 3] сообщается об успешном промышленном применении таких электролитов, однако без указания их химического состава. В отечественной практике эти электролиты до настоящего времени не используются. Поэтому исследование электролитов на основе хрома (III) является актуальным.

Механизм электроосаждения хрома из подобных систем выяснен не полностью. Считается, что хромирование из растворов солей хрома (III) включает стадию образования на катоде гелеобразной пленки аналогично тому, как это наблюдается при электролизе хрома (VI) [4]. Устойчивость работы электролитов,

воспроизводимость и качество получаемых покрытий существенно зависят от ряда факторов. Однако заранее неизвестно, какие из них являются доминирующими.

Необходимо было оценить степень влияния этих факторов, применяя математические методы выделения наиболее существенных из них. Нами использовался метод случайного баланса. Расчеты проводились на ЭВМ "Минск-22" на основе алгоритма "ветвящаяся стратегия" [5]. Последний позволяет выделить и оценить значимые эффекты, получить математические модели объекта, которые в случае адекватности могут быть использованы для оптимизации процесса.

При выборе факторов, влияющих на процесс хромирования, исходили из предположения, что разряд хрома осуществляется из коллоидных частиц его основных солей и гидроксидов, причем для получения покрытий хорошего качества частицы золя должны быть устойчивыми. Золь возникает в электролите как при его приготовлении, так и при подщелачивании прикатодного слоя в процессе получения покрытий.

На возникновение золя могут влиять: рН, природа исходных веществ, их концентрация, температура растворов, используемых при приготовлении электролита, порядок и скорость их сливания, степень перемешивания реакционной смеси, рабочая температура электролита, условия выделения на катоде водорода, перемешивание работающего электролита.

Чтобы обеспечить достаточную устойчивость золь в прикатодном слое электролита, нами были выбраны в качестве основы для его приготовления растворы хлорида хрома (III). Осаждение хрома проводили с нерастворимыми графитовыми анодами. Для предотвращения выделения на аноде хлора в электролит вводили мочевину. Чтобы замедлить процесс подщелачивания прикатодного слоя, а следовательно, обеспечить образование тонкодисперсного золя гидроксидов хрома, в качестве буферной добавки вводили глицин, который может быть также и стабилизатором коллоидных систем. На основании результатов опытов в электролит дополнительно вводили кислоту из ряда карбоновых (ОК), являющуюся стабилизатором коллоидных систем, и смачиватель (С), обладающий как свойством придавать образующимся коллоидным частицам определенный заряд, так и защитными качествами.

Концентрации перечисленных компонентов электролита выбраны в качестве исследуемых факторов. Кроме того, изучались условия растворения и сливания компонентов электролита, время выдержки готового раствора перед началом хромирования (известно, что многие коллоидные системы образуются очень мед-

ленно). pH электролита варьировался от 2 до 4, что ниже pH осаждения гидроксида трехвалентного хрома и в то же время обеспечивает стабильное состояние золя гидроксидов хрома.

Сведения о влиянии модификации соли хрома (III) на процесс хромирования и свойства электролитов противоречивы [7-9]. В настоящей работе в качестве исходного вещества использовался хлорид хрома зеленой модификации. С целью устранения влияния случайных примесей применялся глицин квалификации "о.с.ч", остальные реактивы "ч.д.а". pH устанавливался растворами едкого кали и соляной кислоты.

Электроосаждение проводилось в ячейке Хулла объемом 100 см^3 , плотность тока контролировалась цифровым вольтметром Ф 4215 путем измерения падения напряжения на постоянном сопротивлении $0,12 \text{ Ом}$, включенном в цепь последовательно с каждым образцом ячейки. Электролитическую ячейку не термостатировали. Электролиз готового электролита вели в течение 10 мин. Причем электролит разогревался от температуры $20-22$ до $28-32 \text{ }^\circ\text{C}$. Всего было выбрано четырнадцать факторов: X_1 - pH готового раствора; X_2, X_3, X_4, X_5 и X_6 - концентрация хлорида хрома $\text{CrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ОК, глицина, мочевины и С в готовом электролите соответственно, г/л; X_7 - концентрация раствора хлорида хрома (раствор X) при приготовлении электролита в момент сливания его с раствором остальных компонентов (раствор Л). Условные обозначения: Р - раствор, содержит 710 г/л хлорида хрома; К - насыщенный раствор, 1250 г/л хлорида хрома; X_8 - количество электричества, пропущенное при проработке электролита перед получением покрытий, А·Ч/л; X_9 - температура раствора, содержащего все компоненты электролита, кроме хлорида хрома (раствор Л), $^\circ\text{C}$; X_{10} - температура воды при растворении хлорида хрома, $^\circ\text{C}$; X_{11} - pH раствора Л; X_{12} - порядок сливания растворов (-) - раствор X в раствор Л, (+) - обратный порядок; X_{13} - порядок доведения до заданной величины pH электролита: (+) - после введения смачивателя, (-) - до введения смачивателя; X_{14} - время выдержки готового электролита после приготовления перед осаждением покрытий, ч.

Уровни выбранных факторов приведены в табл. 1, а план применявшейся оптимальной матрицы вместе с оценками обобщенного параметра оптимизации - в табл. 2. План матрицы с минимальной корреляцией между факторами и эффектами их взаимодействия получен на ЭВМ [6]. Для столбцов 1-4 парный коэффициент корреляции равен 0, для $1-10 \leq 0,517$ и для $1-14 \leq 0,700$.

Параметром оптимизации служили внешний вид покрытий и

Табл. 1. Уровни выбранных факторов

Факторы	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄
Верхний уровень	2,5	200	160	30	40	0,015	K	2,5	40	40	4	+	+	48
Нижний уровень	2	120	100	0	20	0,005	P	0	25	25	-0,5	-	-	16

Табл. 2. Матрица случайного баланса

Факторы	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	Баллы
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	-	+	+	+	+	-	+	-	+	-	+	+	-	+	1,0
2	+	-	-	+	-	-	-	+	-	+	-	-	-	+	4,0
3	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	7,0
4	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	6,0
5	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	0,3
6	+	-	+	-	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+	0,5
7	-	+	+	-	-	+	+	+	+	+	-	+	+	-	2,0
8	+	+	-	-	-	-	+	+	-	+	+	+	-	-	0,5
9	-	+	-	-	-	+	-	+	-	+	+	+	+	+	5,0
10	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	0,6
11	-	+	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-	2,0
12	+	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	-	+	-	3,0
13	-	+	-	+	+	+	-	+	-	+	+	+	+	-	3,0
14	+	-	+	+	-	+	+	+	+	-	+	+	-	-	0
15	-	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	+	+	+	9
16	+	+	-	+	+	+	+	+	-	-	-	+	-	+	10

равномерность распределения по поверхности плоского образца, оцениваемые визуально двумя независимыми наблюдателями в баллах с учетом интервала рабочих плотностей тока. Дисперсия воспроизводимости для трех параллельных опытов составляла $S\{y\}^2 = 0,5$; табличное значение критерия Фишера $F_{15,2}^{0,05} = 8,6$.

При решении задачи на ЭВМ, кроме исходного числового материала (плана матрицы, дисперсии воспроизводимости и табличного значения критерия Фишера), в машину вводили заранее неизвестные величины: число степеней свободы $f = N - n'$, где N - число опытов; n' - число значимых факторов и эффектов их взаимодействия, включая свободный член уравнения регрессии; l - число точек, выделившихся на диаграмме рассеяния; $d = 3, 4, 5, 6$ - число эффектов, подлежащих снятию. Эти величины могут принимать ряд определенных значений, оптимальный вариант сочетания которых заранее неизвестен. Только после некоторого перебора решений на машине можно выявить вариант, позволяющий отобрать влияющие факторы и эффекты их взаимодействия или приступить к оптимизации процесса. Уравнения регрессии, полученные для вариантов с минимальной остаточной дисперсией, проверялись на адекватность по критерию Фишера. Уравнение регрессии, полученное при $f = 6$, $d = 5$ и $l = 2$, $Y = 3,1 + 1,8X_4 + 1,7X_2 + 1,4X_2X_7$, адекватно описывает поверхность отклика.

По уравнению регрессии можно сделать следующие выводы. Улучшают качество покрытий и стабильность работы электролита, присутствие в нем глицина и увеличение концентрации хлорида хрома. Раствор хлорида хрома при приготовлении электролита необходимо использовать насыщенный.

На основании остальных расчетов, проведенных с применением алгоритма "ветвящаяся стратегия", заключаем, что на процесс электроосаждения хрома значительно влияют время, прошедшее с момента приготовления электролита, изменение концентрации S , OK , мочевины, порядок сливания растворов X и L , а также значение pH как перед введением раствора X в L , так и при электроосаждении хрома. Для количественной оценки влияния перечисленных факторов целесообразно в дальнейшем воспользоваться методом крутого восхождения Бокса-Уилсона.

Применение алгоритма "ветвящаяся стратегия" существенно расширяет возможности применения метода случайного баланса для изучения сложных электрохимических процессов и облегчает его использование.

Природа значимых факторов позволяет, на наш взгляд, заключить, что электроосаждение хрома в данном случае происходит с участием золя его гидроксидов.

Л и т е р а т у р а

1. Матулис Ю.Ю. Блестящее хромирование. - В сб.: Блестящие электролитические покрытия. Вильнюс, 1969, с.132 - 175.
2. Roubal I. Chromabscheidung aus einem chromsäurefreien Electrolyten. - Metall, 1978, 32, N 4, p. 343 - 444.
3. Chrowther I.C., Renton S. Recent developments in trivalent chromium plating. - Electroplat. Met. Finish, 1975, 28, N 5, p. 6 - 14.
4. Карнаев Н.А., Мохов А.Г., Левин А.И. К вопросу о состоянии прикатодного слоя при электроосаждении хрома из его трехвалентных соединений. - Электрохимия, 1971, 7, № 10, с. 1465 - 1467.
5. Программы по математической статистике для ЭВМ "Минск-22" / Под ред. Г.Н.Веселой. - М., 1969, с. 148 - 184.
6. Новик Ф.С. Математические методы планирования экспериментов в металловедении. Разд. III. - М., 1971, с. 47 - 94.
7. Фаличева А.И., Никитин В.Д., Савинова Н.В. Исследование условий гальванического хромирования из сернокислых электролитов. - КПХ, 1963, 36, № 37, с. 1511.
8. Кудрявцев Н.Т., Пшилусски Я.Б., Потапов И.И. Исследование растворов сернокислого хрома для электролитического нанесения хромовых покрытий. - Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технолог., 1962, 5, с. 615.
9. Иодялене Н.В. О механизме процессов, происходящих при электровосстановлении Cr^{3+} : Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Вильнюс, 1971.