

УДК 621.357.7.035.4:669.267.7(088.7/520)

Н.М.СЕРБИНОВСКАЯ,  
И.Д.КУДРЯВЦЕВА, канд. техн. наук,  
Ф.И.КУКОЗ, д-р техн.наук,  
Д.Г.КОВАЛЕНКО  
(Новочеркасск. политехн. ин-т)

### ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ХРОМА ИЗ РАСТВОРОВ ЕГО ХЛОРИДА

В электролитах трехвалентного хромирования разряд хрома происходит [1], как и в стандартных электролитах, из коллоидных пленок соединений хрома. Поскольку рН гидратообразования трехвалентных соединений лежит немногим выше рабочих значений рН в разработанных электролитах, следует предположить, что и в объеме электролитов, а не только в прикатодных пленках, возможно существование коллоидов соединений хрома.

В отличие от более ранних исследований, в настоящей статье исходили из того, что успешная работа электролитов на основе трехвалентных соединений возможна лишь в том случае, если в данном составе подобраны условия для стабилизации коллоидных частиц соединений трехвалентного хрома, создания



у этих частиц определенного заряда и поддержания частиц прикатодной пленки на оптимальном уровне дисперсности. Модификационный состав электролита, по нашему мнению, важен постольку, поскольку он способствует выполнению перечисленных выше требований. Высокие плотности тока, реализующиеся при хромировании из трехвалентных соединений, подтверждают, что разряд хрома происходит с участием коллоидов [2]. Участие коллоидов в катодном процессе затрудняет его изучение. Этим же объясняется невоспроизводимость опытных данных, получаемых различными исследователями.

Коллоиды гидроксидов и основных солей хрома (III) являются наиболее лиофильными из неорганических коллоидов подобного типа. Заряд и степень дисперсности коллоидных частиц на их основе могут определяться анионным составом электролита и модификацией соли хрома в момент получения частицы. В качестве основного компонента электролита выбрали хлорид хрома, обладающий высокой концентрацией и способствующий получению положительно заряженных частиц гидроксида при избытке соли металла. Из растворов сульфатов получить положительно заряженные частицы гидроксида не удалось [3]. Однако для образования моодисперсных коллоидов гидроксидов с частицами сферической формы в растворе должно присутствовать небольшое количество ионов сульфата. При увеличении концентрации сульфатов размер образующихся коллоидных частиц увеличивается, что может привести к их коагуляции [5]. По-видимому, именно этим можно объяснить оптимальный состав стандартного электролита хромирования на основе хрома (VI).

Методом случайного баланса с применением алгоритма "ветвящаяся стратегия" выбраны оптимальные состав и условия приготовления электролита на основе хлорида хрома [4]. Из электролита получены полублестящие светлые покрытия хромом в интервале катодных плотностей тока 3–20 А/дм<sup>2</sup>.

Внутренние напряжения покрытий определяли методом гибкого катода. Твердость покрытий измеряли микротвердомером ПМТ-3. В качестве исходного вещества для приготовления электролита использовали хлорид хрома зеленого вещества для приготовления электролита использовали хлорид хрома зеленой модификации по ГОСТ 4473–78. Потенциодинамические измерения осуществляли при помощи потенциостатов П-5848 и П-5827 в ячейке ЯСЭ-2; скорость развертки потенциала составляла 0,5–4 мВ/с. Измерения проводили на покрытых и не покрытых хромом плоских медных образцах, залитых в эпоксицидный компаунд. Анодные зависимости получали для цилиндрического графитового электрода. Использовали медный амальгамированный вращающийся дисковый электрод.

Полярографические измерения проведены с помощью полярографа ППТ-1 при температуре 18 °С. Характеристика капилляра:  $m = 1,4$  мг/с,  $t = 1,8$  с\*.

Вторичное распределение тока и металла изучали методом Гюйса. В основном же методика исследований совпадает с данными [4].

Максимальная толщина покрытий, которую можно получить из разработанного электролита, составляла 5 мкм. Рабочая температура электролита 15–35 °С. При электроосаждении покрытий в них наблюдаются напряжения сжатия 70–140 МПа, однако к шелушению и отслаиванию покрытий, даже при максимальных толщинах, это не приводит. В разработанном электролите вторичное распределение тока и металла гораздо лучше, чем в стандартном элект-

\*Значения потенциалов приведены по водородной шкале.



ролите хромирования на основе хромовой кислоты, поэтому в нем хорошо покрываются сложнопрофильные детали.

Катодный выход по току в зависимости от его плотности изменяется в интервале  $9 \div 26 \%$ , в области плотностей тока  $7 - 20 \text{ А/дм}^2$  — в пределах  $21 - 25 \%$ . Скорость наращивания металла в зависимости от плотности тока  $1,10^{-2} - 1,10^{-1} \text{ мкм/мин}$ . Микротвердость покрытий  $1200 - 1800 \text{ МПа}$ , что определяет возможность использования их в качестве защитно-декоративных.

Электролиз ведется с графитовыми анодами без диафрагмы. На анодах не протекают реакции выделения хлора и окисления хрома. После длительной работы электролита объемным анализом шестивалентный хром не обнаружен. По-видимому, идут процессы окисления карбоновой кислоты.

Для электролита с  $\text{pH } 2,4$  при  $20^\circ\text{C}$  первый предельный ток наблюдается при потенциале  $-0,7 \text{ В}$  (рис. 1). Затем появляется предельный ток при потенциалах  $(-0,82) \div (-0,89) \text{ В}$ . При плотностях тока, отвечающих этим значениям, наблюдается осадка металлического хрома на медном электроде. Третий предельный ток имеет место при потенциале, близком к  $-1,0 \text{ В}$ . Верхний предел рабочей плотности тока соответствует потенциалу  $-1,4 \text{ В}$ . Однако в этой области предельные токи наблюдались лишь в электролите с  $\text{pH } 1,8$ . Электродные процессы имеют сложный характер: на поляризационной характеристике с хорошей воспроизводимостью наблюдали ряд изгибов.

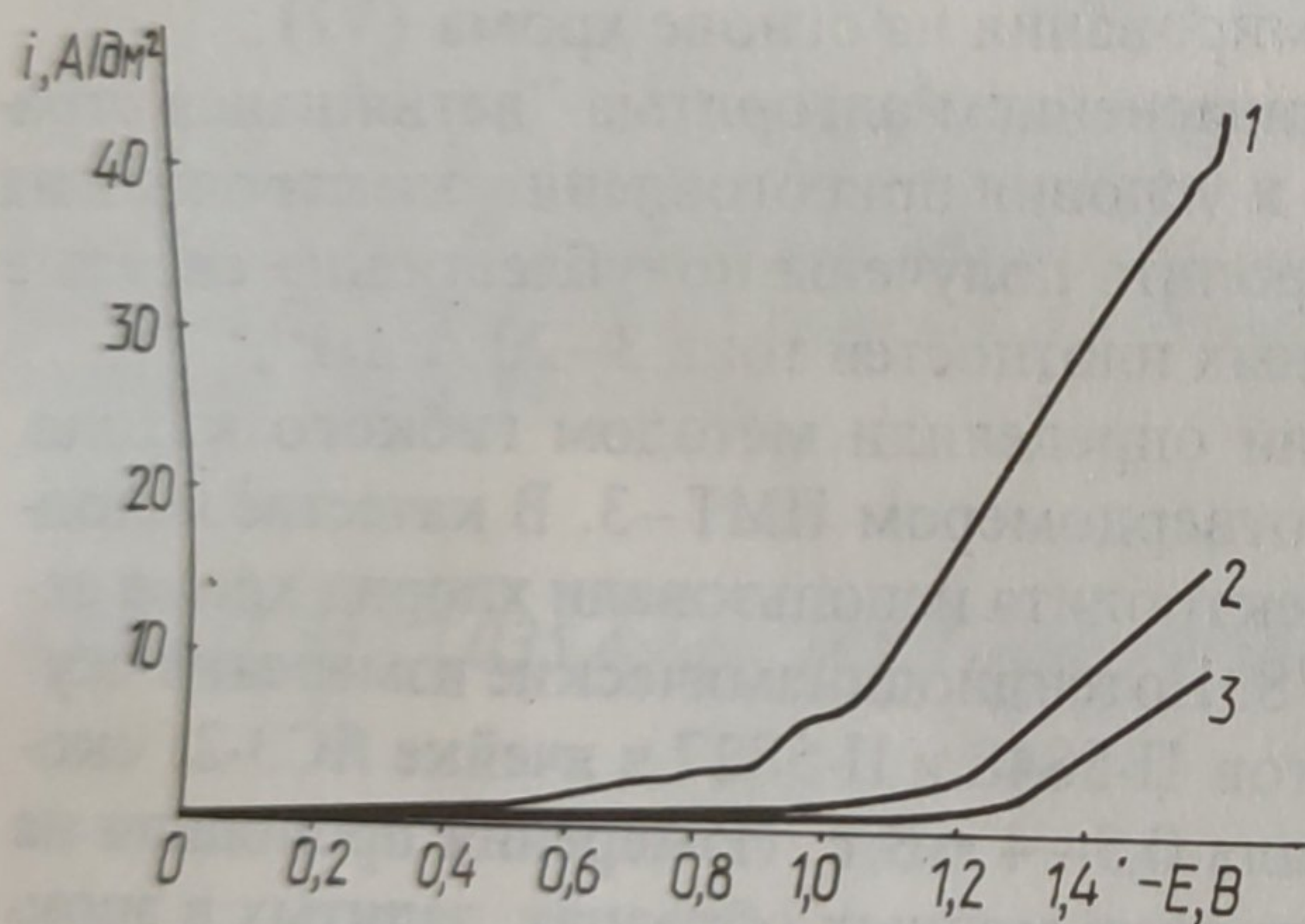


Рис. 1. Поляризационные характеристики процесса хромирования до (1) и после ультрафильтрации (2), в отсутствие ионов хрома (3). Скорость развертки потенциала  $2 \text{ мВ/с}$ .

С понижением температуры до  $13^\circ\text{C}$  поляризация возрастает. Предельный ток, предшествующий появлению осадка металлического хрома, сдвигается к  $-0,9 \text{ В}$ . Верхний предел рабочей плотности тока соответствует потенциалу  $-1,93 \text{ В}$ .

Стационарный потенциал без внешнего тока для изучаемых электролитов с различными значениями  $\text{pH}$  лежит в пределах  $-0,15 - 0,29 \text{ В}$  и одинаков для графитового и хромированного образцов. Это свидетельствует о его окислительно-восстановительной природе. Однако на меди и амальгаме меди он сдвигается в область  $(-0,02) \div (-0,09) \text{ В}$ , что, очевидно, связано

с неустойчивостью меди в изучаемом растворе. Окислительно-восстановительная система образуется с участием солей слабых органических кислот, входящих в состав электролита, о чем свидетельствуют измерения в электролите, приготовленном без солей хрома.

Измерения, проведенные на вращающемся дисковом электроде, показывают, что предельный ток, наблюдающийся при  $-0,8 \text{ В}$ , недиффузионного происхождения (это подтверждено и полярографически), в то время как предельный ток при  $-1,0 \text{ В}$  имеет смешанный диффузионно-кинетический характер.

При полярографическом изучении процесса хромирования в разбавленном  $1:10$  и  $1:100$  электролите основного состава наблюдали предельные токи для



процессов, потенциал полуволны которых близок к  $(-0,8) \div (0,9)$  В ( $i_1$ );  $-1,2$  В ( $i_2$ );  $-1,3$  В ( $i_3$ );  $-1,5$  В ( $i_4$ );  $(-1,7) \div (-1,8)$  В ( $i_5$ );  $-2,0$  В ( $i_6$ ). Из них  $i_1$ ,  $i_2$ ,  $i_5$  и  $i_6$  — токи недиффузионного происхождения. В лимитирующей стадии процессов, заканчивающихся предельными токами  $i_1$ ,  $i_2$ , не принимают участия ионы водорода, в то время как для процессов, имеющих место при более отрицательных потенциалах, эти ионы участвуют в лимитирующей стадии.

Поляризационная характеристика процесса хромирования (кр. 1, рис. 1) получена для электролита основного состава, характеристика 2 — для этого же электролита после ультраfiltrации его через коллоидную диафрагму, пропускающую коллоидных частиц. В рабочей области потенциалов после ультраfiltrации наблюдается снижение рабочих плотностей тока в 4–6 раз, что свидетельствует о существовании коллоидных частиц соединений хрома в объеме разработанного электролита и об участии их в катодном процессе.

Разработанный электролит не содержит дефицитных и вредных веществ, не выделяет их в окружающую среду, устойчив во времени, прост в эксплуатации. Он может быть рекомендован для защитно-декоративного хромирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П о т а п о в И.И., К у д р я в ц е в Н.Т. Электролитическое осаждение хрома и его сплавов. — В сб.: Электрохимия (Итоги науки и техники / ВИНТИ АН СССР). — М., 1964, 1, с. 209–230.
2. К у д р я в ц е в а И.Д. Возможности повышения скорости электроосаждения металлов при разрядке из дисперсных систем. — В сб.: Теория и практика гальванопокрытий из коллоидных систем и нетоксичных электролитов. Новочеркасск, 1979, с. 91–98.
3. Ж у к о в И.И. Электроосмотические явления в гидроокисях металлов. — Избр. труды. М., 1952, с. 297–307.
4. Применение алгоритма "ветвящаяся стратегия" при выборе факторов, влияющих на электроосаждение хрома из растворов соединений Cr(III)/Н.М.С е р б и н о в с к а я, И.Д. К у д р я в ц е в а И.Д., Ю.К.В ы с о ц к и й, Ф.И. К у к о з. — Химия и химическая технология, 1984, вып. 19, с. 5.
5. M a t i j e v i c E g o n. Preparation and properties of monodispersed metal hydrous oxide. — Trends in Electrochemistry. 4 th Austral. chem. conf. Flinders Univ., 1976, p. 177–191.