

ПРИРОДНИЧІ НАУКИ

УДК 621. 357.7:546. 76

О.М. Щербаков, Д.В. Курінний

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ХРОМОВИХ ПОКРИТТІВ ІЗ РОЗЧИНІВ ХРОМОВОГО АНГІДРИДУ.

Вимірюванням маси хромових покриттів та рентгеноелектронним методом показано, що в 2,5молярному розчині CrO_3 механізм катодного відновлення аніонів Cr(VI) до металічного Cr змінюється при підвищенні температур в інтервалі 35-40°C. При концентрації добавок H_2SO_4 від 0,01 до 0,015 моль/л відбувається перехід від оксидної фази покриття до металічної. Швидкість електроосадження хрому максимальна при концентрації H_2SO_4 0,02-0,025 моль/л.

Електроосадження хрому із розчинів хромового ангідриду з добавками $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HF}, \text{H}_2\text{SiF}_6$ використовується в промисловості для нанесення зносостійких і захисно-декоративних покриттів на вироби зі сталі, мідних і алюмінієвих сплавів [1,2]. Установлено, що електрохімічне відновлення аніонів Cr(VI) до металічного хрому відбувається через ряд послідовних стадій з утворенням сполук хрому в проміжному ступені окиснення. Відповідно до найбільше відомої точки зору [2] на катоді формується плівка з продуктів неповного відновлення дихромової кислоти. Припускається, що катодна плівка має колоїдну природу, впливає на кінетику процесу, структуру і властивості хромових покриттів. Інша точка зору заснована на уявленнях про твердофазну катодну плівку, що складається з оксидно-гідроксидних сполук Cr(III) і Cr(II) [3,4]. Роль добавок, що каталізують, H_2SO_4 , HF , HCl на процес електроосадження хрому із розчинів CrO_3 дотепер не вивчена.

У нашій роботі використаний такий підхід до цієї складної проблеми. У першій серії досліджень визначався вплив чинників електролізу (густини струму, температури) на зовнішній вигляд і масу хромових покриттів у розчині CrO_3 , що не містить добавок неорганічних кислот. У другій частині дослідження вивчали вплив температури і концентрації H_2SO_4 на кінетику процесу електроосадження. Дослідження проведені в 2,5 молярному розчині CrO_3 . У випадку визначення впливу H_2SO_4 на її концентрацію послідовно змінювали додаванням визначених порцій одномолярного розчину H_2SO_4 . Нанесення хромових покриттів здійснювали на зразках із мідної фольги поверхнею від 3 до 5 cm^2 , активованих у 10% розчині HCl . Для визначення впливу різноманітних чинників на швидкість електроосадження розраховувалася маса покриття на одиницю поверхні ($\Delta m/S$).

Візуальні спостереження показали, що при температурі 20°C і невеликих густинах струму, а також у початковий момент електролізу розчину CrO_3 на катоді осаджується покриття зеленого кольору, при густинах струму більш 0,2 A/cm^2 переважає чорний колір покриття і значна частка струму, 99% і більш, витрачається на виділення водню. Становило інтерес вивчення впливу температури на швидкість і зовнішній вигляд хромових покриттів при постійному значенні величини густини струму. Результати дослідження подані на малюнку 1.

У діапазоні температур від 35 до 40°C, різке збільшення швидкості електроосадження супроводжується переходом від покриттів чорного кольору, характерних для електролізу при низьких температурах, до покриттів коричневого кольору. Злами на кривих свідчать про специфічний вплив аніонів Cr(VI) при підвищенні температури, що полягає в посиленні окислювання зовнішньої частини покриття з боку хромовоокислого електроліту і пасивації поверхні. Пасивуючий вплив сприяє зниженню швидкості електроосадження при низьких температурах у діапазоні від 10 до 30°C і особливо значно при температурах, понад 50-60 °C. Порівняння кривих 1 і 2 на малюнку 1 показує, що збільшення густини струму супроводжується не тільки прискоренням процесу електроосадження, але і менш значним зниженням маси катодних осадів при високих температурах. Графічні дані свідчать про двоїстий вплив температури на ріст твердої фази катодного покриття, результатом якого є характерні максимуми на кривих залежності маси покриття від температури. Більш різкий максимум при меншій густині струму (крива 1) підтверджує пасивуючий вплив хромовоокислого електроліту із підвищенням температури в тому випадку, коли швидкість електроосадження знижена.

Ідентифікація хромових покриттів проведена рентгеноелектронним методом і методом дериватографічного аналізу. Дані РЕС приведені в таблиці.

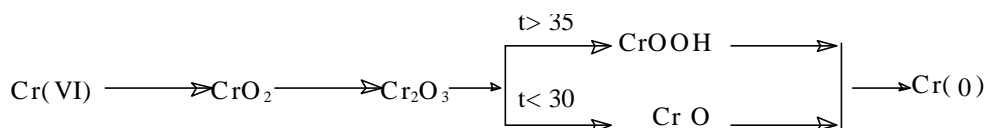
У довідковій літературі приводяться зведення про структуру кристалічної ґратки оксидів хрому різноманітної модифікації, їхньої електропровідності і колір [5]. Одна з трьох форм оксигідроксиду, $\alpha\text{-CrOOH}$ або HCrO_2 , має коричнево-червоний колір. У її структурі присутній водневий зв'язок та містки

ОН...О, що певно сприяє збільшенню електропровідності. Дериватографічний аналіз чорного хромового покриття, отриманого при 20° С, свідчить про присутність у ньому водню, CrO₂ та металічного хрому при практично повній відсутності кристалізаційної води і гідроксидних сполук.

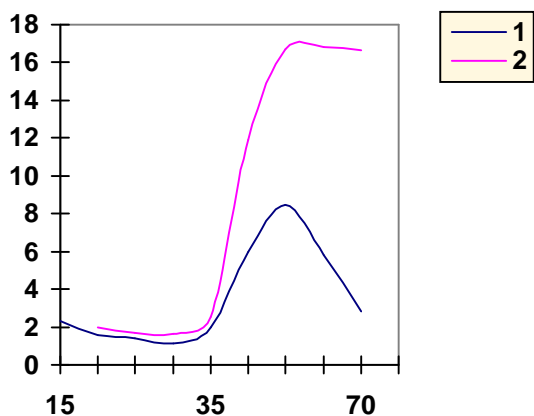
Хімічний склад хромових покриттів.

№	t, °С	Густина струму, J _к , А/см ²	Колір покриття	Приріст маси, Δm/S, г/см ² *10 ³	Результати РЕС	
					Товщина Покриття, мкм	Склад твердої фази
1	20	0,05	Сіро-зелений	0,14	4,6-5,1	CrO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Cr
2	20	0,40	Чорний	0,15	2,8-3,4	CrO ₂ , Cr
3	50	0,40	Коричневий	0,70	1,3-1,5	Cr ₂ O ₃ , CrOOH

Результати вивчення процесів електролізу розчинів CrO₃ та хімічного складу покриттів дозволяють зробити припущення про стадійність процесів електрохімічного відновлення аніонів Cr(VI) до металічного хрому та наступну схему електродних процесів у твердій фазі при зміні температури.



В присутності добавок H₂SO₄ одночасно протікають три спряжені електрохімічні реакції. Поряд із електроосадженням металічної фази хрому відбувається неповне відновлення аніонів Cr(VI) до розчинних з'єднань Cr(III) і катодне виділення водню. В межах даної серії дослідів прослідковано вплив концентрації H₂SO₄ на перехід від змішаної оксидної фази, отриманої в розчині CrO₃ без добавок, до електроосадження хрому при певній концентрації H₂SO₄ (мал.2).



Мал.1

Вплив температури на масу хромового покриття (Δm/S, г/см²*10⁴) у 2,5 молярному розчині CrO₃ при густині струму: 1-0,4 А/см²; 2-0,8 А/см².

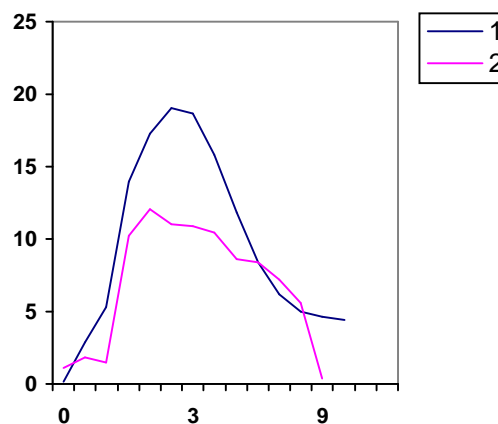


Рис. 2

Вплив концентрації H₂SO₄ (моль/л*10²) на масу покриття (Δm/S, г/см²*10⁴) у 2,5 молярному розчині CrO₃ при температурах: 1- 20 °С; 2-50 °С.

Візуальні спостереження та результати визначення маси хромових покриттів в залежності від концентрації H₂SO₄ свідчать, що оксидна фаза за температур 20 і 50°С зберігається при добавках H₂SO₄ до 0,01 моль/л. При більш високих концентраціях добавок відбувається різке збільшення маси покриття та перехід до металічної фази. Максимум швидкості електроосадження хрому при 20° С (крива на мал.2) відповідає мольному співвідношенню CrO₃ і H₂SO₄ в електроліті, яка дорівнює 100:1 та узгоджується з результатами раніше проведеної роботи [6] з визначення швидкостей спряжених процесів у розчинах CrO₃ в залежності від концентрації H₂SO₄. Згідно з мал.2 (крива 2), зміни концентрацій від 0,02 до 0,04 моль/л при 50° С майже не впливають на швидкість електроосадження хрому, а максимум швидкості

більш пологий порівняно з результатами при 20⁰ С. Потрібно також враховувати вплив добавок H₂SO₄ на розчинення мідної основи, особливо при підвищенні температури.

За результатами проведеної роботи виявлено, таким чином, діапазон концентрацій H₂SO₄ в межах якого слід надалі проводити дослідження механізму електроосадження хрому з розчинів CrO₃ із каталізуючими добавками H₂SO₄.

ЛІТЕРАТУРА

1. Черкез М.Б., Богорад П.Я. Хромирование. - Л.: Машиностроение, 1978. - с. 4-7; 29-41.
2. Справочник. Гальванические покрытия в машиностроении /Под ред. М. А. Шлугера. - М.: Машиностроение, 1985. - Т.1. - с.119-121.
3. Иванова Н.Д., Иванов С.В., Болдырев Е.И. Соединения фтора в гальванотехнике. - Киев. Наукова думка, 1986. - с.91-97.
4. Иванова Н.Д., Иванов С.В., Болдырев Е.И. Справочник гальванотехника. Фторсодержащие электролиты и растворы. - Киев.: Наукова думка, 1993. - с.39-47, 148-151.
5. Справочник. Неорганические соединения хрома. - Л.: Химия, 1981. - с.9-16.
6. Frey M., Knorr C. A. /Z. Elektrochemie. -1956. -В. 60, №9-10. -Р. 1093.

Щербаков Олександр Михайлович – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Житомирського державного педагогічного інституту ім. І. Франка.

Наукові інтереси:

- електрохімія;
- теорія та практика електроосадження хрому з розчинів CrO₃.

Курінний Денис Віталійович – студент п'ятого курсу природничого факультету Житомирського педагогічного інституту ім. І.Франка.

Наукові інтереси:

- прикладна електрохімія;
- електроосадження хрому з розчинів CrO₃.