

А. М. ЩЕРБАКОВ, М. А. ШЛУТЕР, Е. Н. ОСОБЕНКОВА

ОСОБЕННОСТИ НАЧАЛЬНОГО ПЕРИОДА ЭЛЕКТРОСАЖДЕНИЯ ХРОМА ИМПУЛЬСНЫМ ТОКОМ

(МОСКОВСКИЙ ВЕЧЕРНИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ)

Сопоставление микронаблюдений поверхности катода и осциллограмм включения «потенциал — время» позволило установить, что при импульсном электролизе хромовой кислоты с добавкой серной кислоты в первый момент происходит формирование коллоидной катодной пленки. При 60°C этот процесс вследствие пассивации катода сосредоточивается на отдельных активных участках, что приводит к нарушению равномерного роста осадков хрома и к изменению рельефа поверхности.

Исследования скорости процесса электроосаждения хрома импульсным током и внешнего вида осадков в зависимости от длительности импульсов (t_n) и пауз (t_p) [1] приводят к предположению, что в хромовой кислоте с добавкой серной кислоты при включении тока на катоде наблюдаются переходные процессы, обусловленные формированием коллоидной пленки, а при выключении тока происходит пассивация поверхности осадка хрома. Условия формирования катодной пленки и ее дальнейшее поведение в электролите изучалось ранее довольно подробно как в стандартном электролите хромирования, так и в электролитах, содержащих повышенные количества сульфат-ионов и других «посторонних» анионов [2—5]. Все эти исследования проводились в условиях стационарного режима при различных плотностях тока и в определенном интервале температур. Представляет интерес изучение формирования и свойств катодной пленки в условиях нестационарных режимов.

Эти явления изучали при совмещении метода импульсного электролиза с другими, разработанными в предшествующих работах методами исследования электроосаждения хрома из хромовой кислоты: микрофотографическое изучение формирования катодной пленки [2]; фиксирование осциллограмм «потенциал — время» [3, 6] с экрана осциллографа ЭНО-1. Подачу на ячейку импульсного тока осуществляли при введении в электрическую цепь электронного прибора с независимым и дискретным изменением длительности импульсов и пауз [7]. При исследовании использовали импульсы тока различной длительности (от 0,15 до 15 сек). Продолжительность паузы была постоянной (16 сек), что соответствовало времени полного разрушения в хромовокислом электролите пленки, отделяющейся от катода при выключении поляризующего тока. Работу проводили в электролитах хромирования с концентрацией хромового ангидрида 250 г/л и серной кислоты 2,5; 5 и 10 г/л. Растворы с высокой концентрацией сульфатов применяли потому, что образующаяся в них катодная пленка является наиболее объемистой и удобной для наблюдения. Электроосаждение хрома проводили на игольчатом катоде при средней плотности тока 75 А/дм² и температуре 20°C, а также при плотности тока 150 А/дм² и температуре 60°C.

В результате исследований состояния поверхности катода при электролизе импульсным током было обнаружено, что постепенное увеличение продолжительности импульса (0,3; 1,5; 4,5; 15 сек) сопровождается увеличением объема коллоида, причем при продолжительности

импульса 3—7 сек достигается наибольший объем пленки, не изменяющийся в ходе дальнейшего электролиза (рис. 1). Определение минимальной продолжительности импульса тока, необходимой для осаждения хрома на медном игольчатом катоде, показало, что выделение хрома в электролитах с указанными концентрациями серной кислоты и при различных плотностях тока начинается приблизительно через 0,1 сек после скачка потенциала от значений, соответствующих процессу промежуточного восстановления хромовой кислоты, до значений потенциала выделения водорода (рис. 2). При микронаблюдениях в этом случае не обнаружили пленку на поверхности катода. Этот факт не может указывать на отсутствие коллоида при столь малых импульсах, а говорит лишь о том, что за это время его объем еще недостаточен для визуального наблюдения. Приведенные данные позволяют утверждать, что электроосаждение хрома начинается еще до того, как катодная пленка оказывается полностью сформированной. При 20°C в хромовокислых электролитах с различным содержанием серной кислоты окончательное формирование пленки происходит в течение значительного промежутка времени (в наших условиях 3—7 сек).

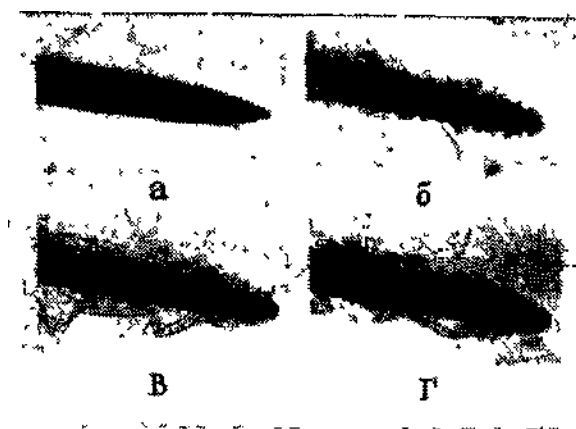


Рис. 1. Микрофотографии катодных пленок, возникающих при различной длительности импульсов (CrO_3 —250 г/л, H_2SO_4 — 10 г/л), а — 0,3 сек, б — 1, 5 сек, в — 4,5 сек, г — 15 сек

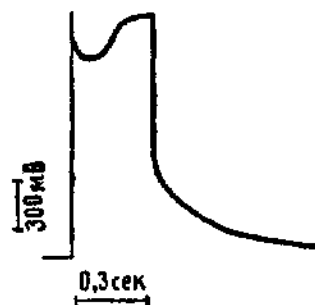


Рис. 2 Изменение потенциала хромового катода при включении тока в электролите с добавкой 10 г/л HgSO_4 . Длительность импульса ($t_{\text{и}}$) 0,3 сек

Рассмотренный нами наиболее вероятный фактор переходных процессов — коллоидная пленка — может быть обнаружен только при температурах ниже 30°C [8]. При значительно более высокой температуре (60°C), наиболее оптимальной для ведения импульсного электроосаждения хрома визуальное наблюдение катодной пленки не может быть осуществлено. Очевидно, и в этом случае коллоид, образующийся на катоде при высоких температурах, также должен оказывать влияние на переходный процесс, что в первую очередь может отразиться на осциллограммах «потенциал — время». Сопоставление микронаблюдений катодной пленки и осциллограмм «потенциал — время» [5, 8] показывает, что чем большее количество электричества затрачивается на неполное восстановление хромовой кислоты (продолжительность впадины на осциллограмме «потенциал — время»), тем больше при этом образуется коллоидной гидроокиси хрома(III) и более объемисты катодные пленки.

При 60°C в стандартном электролите хромирования на осциллограммах «потенциал — время» отсутствуют характерные впадины, свидетельствующие о неполном восстановлении хромовой кислоты перед началом электроосаждения хрома. Можно предположить, что при 60°C коллоида на поверхности катода образуется гораздо меньше, чем при 20°C . На осциллограммах включения после первого резкого скачка потенциала до установления стационарного потенциала наблюдается еще небольшой дополнительный скачок (рис. 3). По-видимому, вначале» после активизации поверхности осадка хрома, происходит облегчение электродного процесса, затем, вследствие дополнительного торможения после образования некоторого количества коллоида, появляется еще один скачок потенциала. Как следует из рис. 3, эти процессы составляют около 0,05—0,1 сек и должны влиять на выход по току в начальный момент электролиза, что и наблюдается в изменении выхода хрома по току в зависимости от длительности импульса [1].

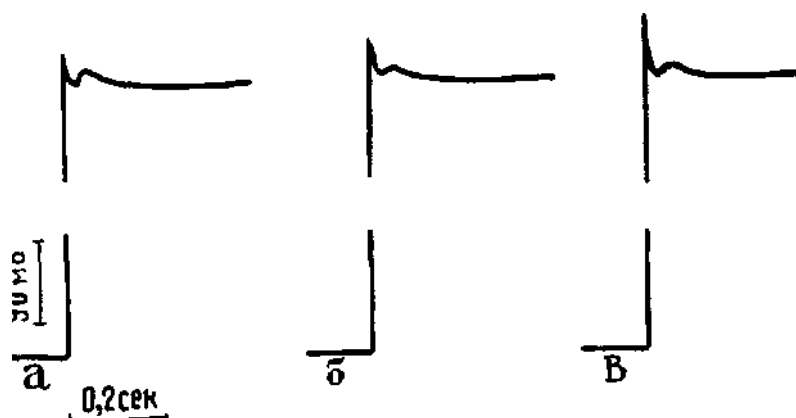


Рис. 3. Осциллограммы включения при различных длительностях паузы (а — 0,16 сек, б — 0,48 сек, в — 1, 6 сек), $t_{\text{к}}=60^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{к}} = 150 \text{ А/дм}^2$, $t_{\text{н}} = 3 \text{ сек}$

Существенное влияние на осциллограммы включения оказывает длительность паузы. Последовательность осциллограмм, полученных нами (рис. 3), подтверждает сделанный в работе [9] вывод о том, что с ростом длительности паузы величина кратковременного увеличения потенциала относительно его стационарного значения возрастает. Резкий подъем потенциала равносителен тому, что при выдержке хромового электрода без тока происходит изменение величины активной поверхности, и в момент включения истинная плотность тока на активных участках превосходит плотность тока, определенную геометрическими данными. По результатам наблюдения внешнего вида осадков хрома на поверхности электрода, на котором проводилась съемка осциллограмм, можно сопоставить последовательный подъем величины скачка потенциала при увеличении длительности паузы с переходом от блестящих осадков хрома к матовым в тех же условиях импульсного электролиза. Сосредоточение электродного процесса в импульсе на некоторых наиболее активных участках вследствие периодической пассивации осадков хрома приводит к их росту в виде наслаивающихся друг на друга сфероидов, что особенно наглядно из сопоставления ровной поверхности блестящих осадков и рельефной поверхности матовых осадков хрома, полученных при импульсном электролизе (рис. 4 а, б). При этом рельеф поверхности можно изменить не только за счет более продолжительной пассивации осадка в течение паузы, но также путем пре-

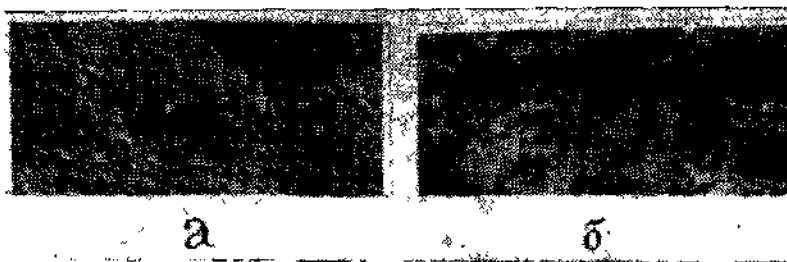


Рис 4. Поверхность осадков хрома толщиной 20 мкч.
 $t=60^{\circ}\text{C}$, $P_k=150 \text{ A/дм}^2$, **а** — постоянный ток, **б** — $t_{\text{и}} = 0,3 \text{ сек}$,
 $T_{\text{ц}} =] \text{ сек} (X^{\wedge} \text{OOOO})$

кращения роста отдельных сфероидов при уменьшении длительности импульса.

Таким образом, в первый момент импульса тока основным процессом является формирование коллоида из продуктов неполного восстановления хромовой кислоты. Воздействие пассивации в течение паузы этот процесс и последующий рост осадка хрома сосредотачиваются только на активных участках поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Щербаков А. М., Шлугер М. А. Сб. «Получение твердых износостойких гальванических покрытий», М., МДНТП, 1970, с. 61—64.
- 2 Шлугер М. А. Ускорение и усовершенствование хромирования деталей машин. М, Машгиз, 1961.
- 3 Шлугер М. А., Михайлова А. А. Тр. III Международного конгресса по коррозии. Т. 3, М., «Мир», 1968, с. 297—306.
- 4 Баграмян А. Т., Соловьева З. А. Сб. «Итоги науки. Электрохимия, электроосаждение металлов и сплавов» Изд. ВИНТИ, № 1, с. 166—178.
- 5 Шлугер М. А., Особелкова Е. Н. Электрохимия, 1969, т. 6, №9, с. 1070—1072.
- 6 Соловьева З. А., Баграмян А. Т. Ж- физ. химии, 1962, т. 36, № 4, с. 752—759.
- 7 Шлугер М. А., Щербаков А. М. Сб. тр. Моск. вечерн. металлург. ин-та, М, 1971, вып. 11, с. 348—352.
- 8 Шлугер М. А., Особелкова Е. Н. Тезисы Всесоюзной конференции по электрохимии. Тбилиси, «Мецниереба», 1966, с. 722—723.
- 9 Матулис Ю. Ю., Грицювене Р. Л., Мицкус М. А. Тр. АН ЛитССР, серия Б, 1969, т. 4(59), с. 15—25.

Кафедра коррозии и
защиты металлов

Поступила в редакцию 17 июня 1976 года