

В. Т. Фомичев, А. П. Губаревич, Г. П. Губаревич, А. В. Савченко

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ХРОМА ИЗ КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
С ДОБАВЛЕНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: valerifomiche@yandex.ru, gap-vlg2001@mail.ru
ggubarevich@mail.ru, savtchenko2@mail.ru

Исследовано влияние плотности тока на выход хрома по току, содержания органических добавок на микротвердость и пористость хромовых осадков, толщины хромовых осадков на внутренние напряжения. Проведены рентгенографические исследования структуры хромовых осадков, полученных из электролитов с органическими добавками.

Ключевые слова: хром, электролиз, органические добавки, выход по току, дифрактограмма, микротвердость, пористость, внутренние напряжения

V. T. Fomichev, A. P. Gubarevich, G. P. Gubarevich, A. V. Savchenko

**ELECTRODEPOSITION OF CHROME FROM ACID ELECTROLYTES
WITH THE ADDED ORGANIC SURFACTANTS**

Volgograd State Technical University

The influence of current density on the current efficiency of chromium, the content of organic additives on the microhardness and porosity of chromium deposits, and the thickness of chromium deposits on internal stresses were studied. X-ray studies of the structure of chromium deposits obtained from electrolytes with organic additives were carried out.

Keywords: electrolysis, organic additives, current efficiency, diffraction pattern, microhardness, porosity, internal stresses

Введение

Актуальной задачей является разработка электролита хромирования на базе стандартного, который характеризовался бы более высоким выходом по току и повышенной эксплуатационной устойчивостью.

Для создания более совершенных электролитов хромирования необходимы не только эмпирические поиски новых добавок и режимов осаждения, но и детальное изучение совокупности процессов, происходящих на электроде и в приэлектродном слое в реальных условиях.

Цель работы состояла в получении хромовых покрытий и комплексном изучении физико-химического анализа фазового состава, структуры, физико-химических и физико-механических свойств осадков путем изменения условий осаждения и изучение влияния некоторых добавок органической природы на электролит хромирования.

При изучении механизма процесса хромирования является важным рассмотрение концепции прикатодной пленки.

Восстановление шестивалентного хрома до металлического состояния происходит через пленку, образующуюся из накапливающихся продуктов промежуточной реакции восстановления до трехвалентного состояния и компонентов раствора. Пленка не препятствует осаждению хрома, но скорость ее образования лимитирует скорость осаждения хрома [1]. Показано, что образование пленки на катоде сопровождается аномальным ходом поляризационной кривой [2; 3]. Образующаяся эластичная пленка выполняет роль своеобразной диа-

фрагмы, изменяющей условия разряда, что приводит к явно выраженному изменению катодных осадков.

Добавки органических и неорганических поверхностно-активных веществ могут привести к значительному изменению качества осадков и повышению выхода хрома по току [4; 5].

В зависимости от условий электролиза изменяется энергия связи чужеродных адсорбированных частиц с поверхностью катода, что изменяет скорость осаждения и растворения металла [6].

Установлено, что добавки галловой кислоты и метиленового голубого могут менять скорость образования прикатодной пленки [7]. Таким образом, изменяя условия осаждения хрома путем изменения состава и скорости образования пленки, можно интенсифицировать процесс осаждения хромовых покрытий из водных растворов, содержащих хром в шестивалентном состоянии.

Влияние плотности тока на выход хрома по току

В качестве базового раствора использовался стандартный электролит хромирования следующего состава (г/л): CrO_3 – 250, H_2SO_4 – 2,5. Температура ванны 50...70 °С. Количество поверхностно-активных добавок (ПАВ), а именно метиленовый голубой и галловая кислота менялось от 1 до 4 г/л, плотность тока от 10 до 400 А/дм^2 . В качестве материала анода использовались свинцовые пластины.

На рис. 1 приведена зависимость выхода по току (ВТ) хромовых осадков от плотности тока

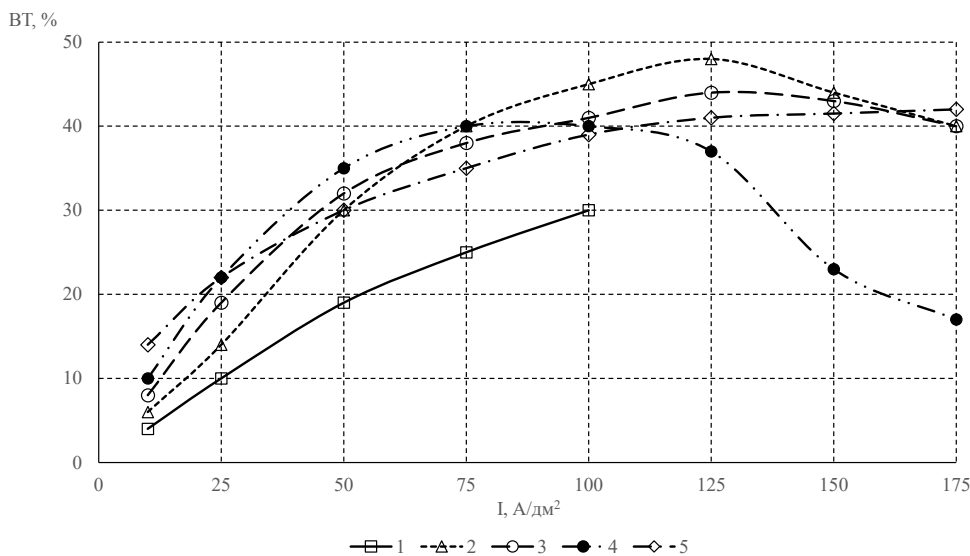


Рис. 1. Зависимость выхода по току электролитических осадков хрома от плотности тока при температуре 50 °С. Содержание добавки галловой кислоты, г/л: 1 – стандартный электролит без добавки; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 1,5; 5 – 0,5

для покрытий, полученных из стандартного электролита хромирования и электролита с органическими добавками. На рис. 1 видно, что в интервале плотностей тока 10–175 А/дм² выход по току образцов, полученных из электролитов с добавками, выше, чем из стандартного электролита. Добавка повышает выход по току в интервале плотностей тока 10–100 А/дм².

Известно, что многие физико-механические характеристики покрытий в значительной степени определяются текстурой и размером частиц покрытия [8; 9].

Рентгенографическое изучение структуры осадков хрома, полученных из электролитов с добавками органических веществ

Дифрактограммы некоторых образцов хрома, полученных из стандартного электролита и электролитов с добавками органических веществ приведены на рис. 2. Как видно из рисунка хром кристаллизуется в кубической объемно концентрированной решетке с параметром элементарной ячейки $a = 2,88 \text{ \AA}$. На рентгенограммах не обнаружено рефлексов гидридов хрома, кристаллизующихся в гексагональ-

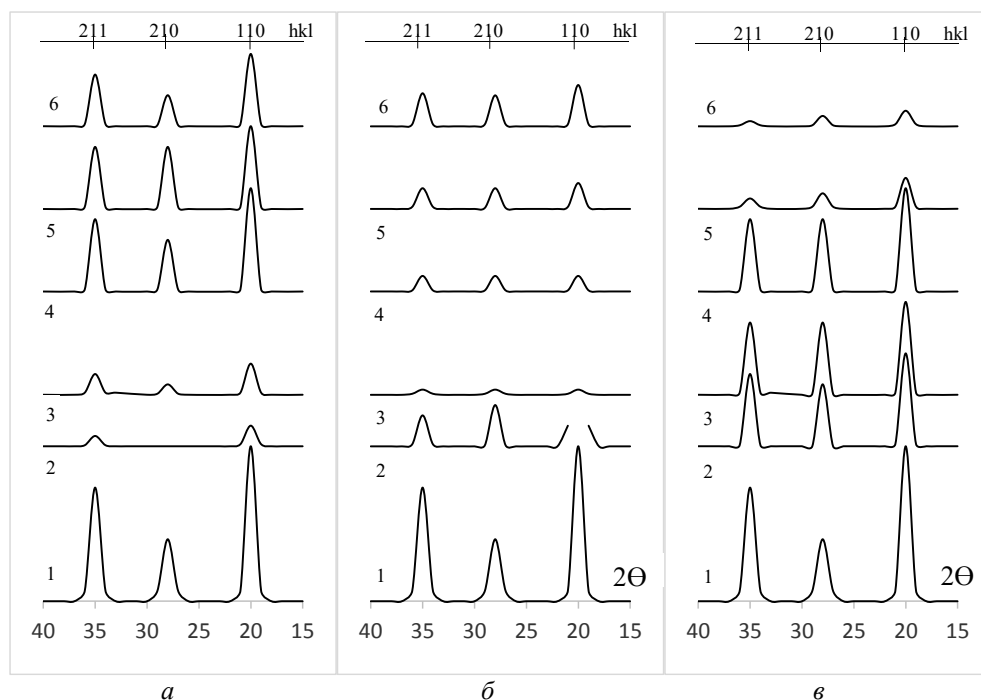


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм образцов хрома, осажденных при 50 °С из стандартного электролита (а), из электролита с добавками галловой кислоты 2 г/л (б), метиленового голубого 2 г/л (в) при плотностях тока, А/дм²: 1 – эталон; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 80; 5 – 100; 6 – 300

ной или кубической гранецентрированной решетках, а также рефлексов возможных продуктов неполного восстановления хрома.

Следует отметить, что большая часть осадков хрома получилась рентгеноаморфной. Рентгенограммы таких образцов дают диффузные гало, сливающиеся с общим фоном.

Анализ функциональной зависимости интегральной ширины интерференционных максимумов от тригонометрических функций углов отблеска, проведенный по методике, изложенной в работе [10], показал, что наблюдаемое расширение обусловлено размерами блоков мозаики в кристаллической решетке при малых скоростях осаждения, а при больших плотностях тока обе-

ми причинами. Результаты определения представлены на рис. 3. Из приведенных результатов видно, что с увеличением плотности тока (от 70 А/дм²) размер блоков мозаики образцов хрома из стандартного электролита возрастает. Введение добавок галловой кислоты и метиленового голубого (при температуре 50 °С) способствует увеличению размеров блоков мозаики в покрытиях, полученных при низких плотностях тока, причем увеличение размеров блоков проходит через максимум при концентрации добавок 2 г/л.

При концентрации метиленового голубого 1 и 2 г/л с увеличением плотности тока изменение размеров блоков носит экстремальный характер.

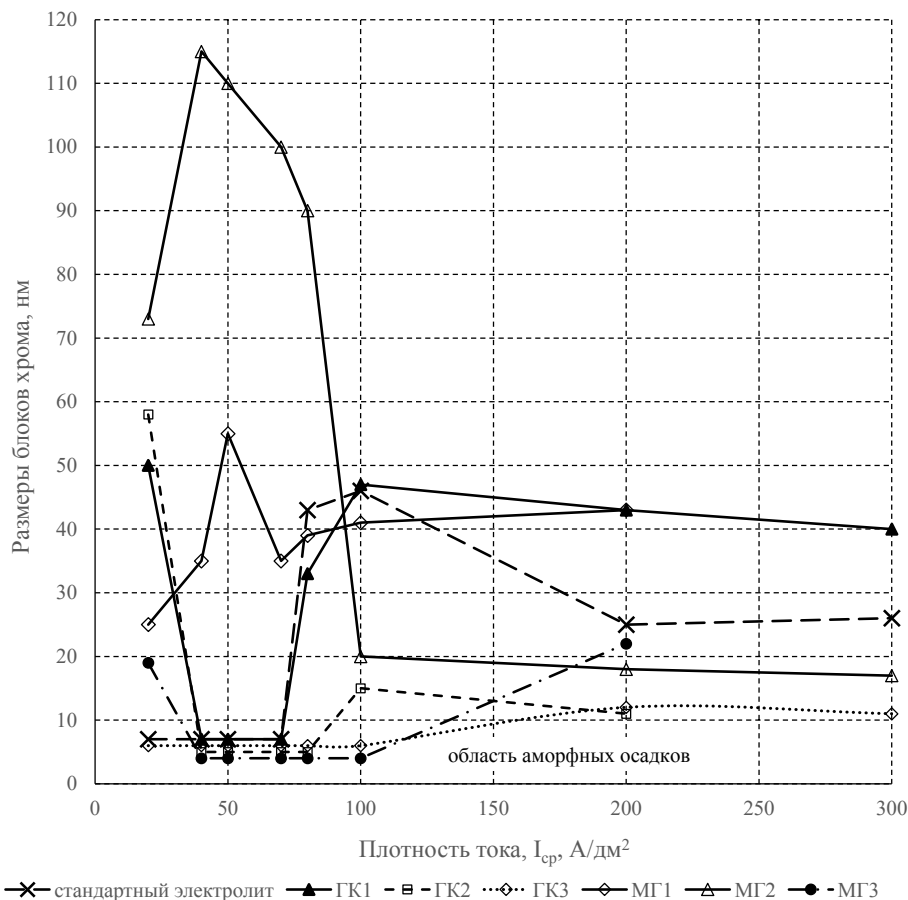


Рис. 3. Зависимость размеров блоков когерентного рассеяния образцов хрома от плотности тока, полученных из стандартного электролита с добавками: ГК – галловой кислоты; МГ – метиленового голубого.

Цифры в обозначении кривых соответствуют концентрации добавок, г/л

При концентрации галловой кислоты и метиленового голубого 3 г/л хром становится рентгеноаморфен в интервале плотностей тока 20–100 А/дм².

Аморфные осадки характеризуются повышенной твердостью и вместе с тем являются пластичными. Подобные свойства аморфных осадков могут быть объяснены тем, что отсутствие дальнего порядка в атомной структуре аморфных тел не допускает большой пластической деформации их сдвигом или двойникованием [11]. Поэтому при невысоких температурах, когда пластическая деформация за счет диффузионных процессов не может получить существенного развития, аморфное тело не обладает ощутимой пластичностью. Адсорбция добавок на растущей поверхности приводит к резкому возрастанию вероятности образования дефектов упаковки, плотности дислокаций и, соответственно, снижению размеров областей когерентного рассеивания [12; 13]. В условиях электролиза на катоде часто образуются

пересыщенные твердые растворы с сильно нарушенной кристаллической решеткой. При большом количестве дефектов упаковки кристаллическое вещество может превратиться в аморфную структуру. Образование аморфных структур способствует введению ПАВ, образование гидроокисей, основных солей, водорода [14].

Влияние содержания органической добавки на микротвердость и пористость хромовых осадков

Микротвердость осадков, полученных из электролитов с органическими добавками, отличается от микротвердости покрытий из стандартного электролита. Она уменьшается с увеличением количества добавки галловой кислоты (рис. 4, а) и немного возрастает в присутствии добавки метиленового голубого (рис. 4, б).

Одним из недостатков хромовых покрытий являются большие внутренние напряжения, приводящие к снижению механических свойств основного металла, вследствие растрескивания покрытий и увеличение пор.

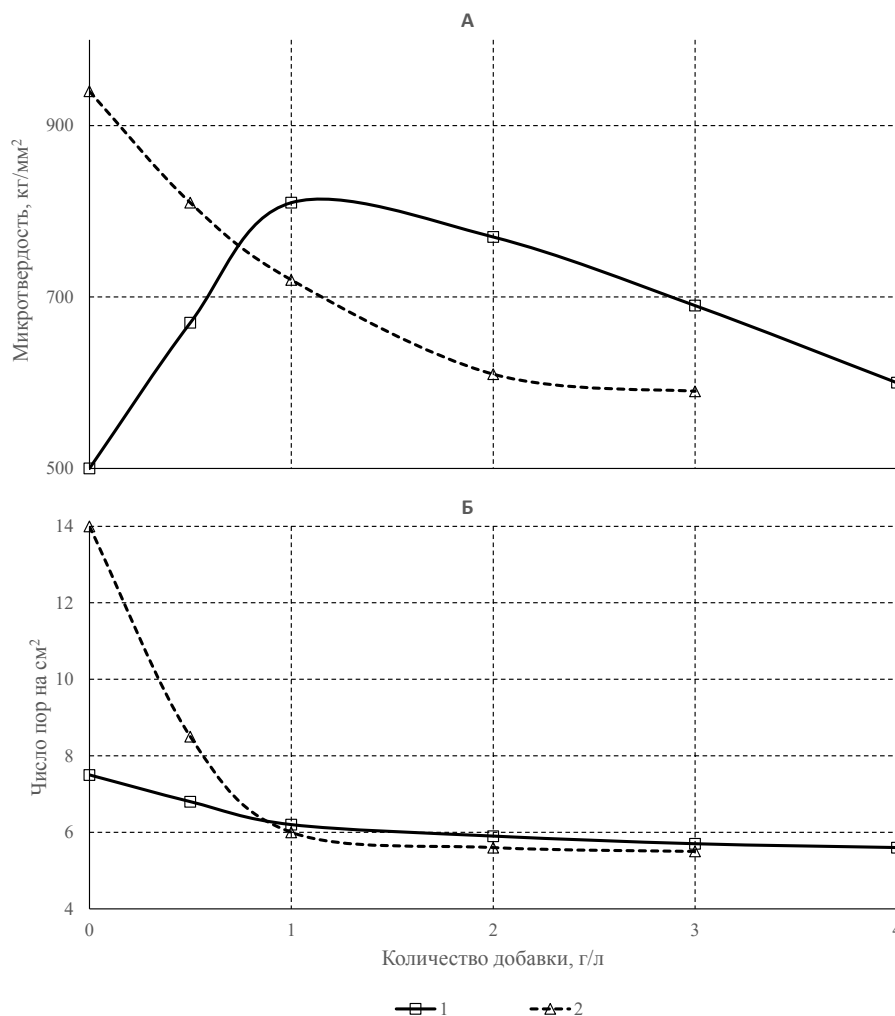


Рис. 4. Зависимость микротвердости (А) и пористости (Б) электролитических осадков хрома, полученных из стандартного электролита с добавками галловой кислоты (1) и метиленового голубого (2), при температуре и плотности тока: 1 – 50 °С, 50 А/дм²; 2 – 70 °С, 100 А/дм²

Растрескивание хромового осадка приводит к образованию сетки трещин и резкому увеличению числа пор канальчатого типа [15], снижающих защитные свойства хромовых покрытий. Как показали измерения (рис. 4, а), введение в электролит добавок метиленового голубого и галловой кислоты резко снижает число пор на единицу поверхности покрытий.

Осадки хрома, полученные из электролита с добавками ПАВ, имеют наиболее качественный внешний вид, наименьшие внутренние напряжения, минимальное число пор на единицу поверхности, высокое значение микротвердости.

Регулирующим фактором в рассмотренном случае является изменение структуры и свойства катодной пленки, в состав которой могут входить продукты распада органических веществ в растворе хромовой кислоты.

Механизм электроосаждения хромовых осадков в присутствии метиленового голубого и гал-

ловой кислоты рассмотрены в работе [6]. Увеличение количества галловой кислоты повышает скорость перехода шестивалентного хрома в трехвалентное состояние, предшествующее выделению металлического хрома, причем потенциал смещается в более положительную область. Смещение потенциала в присутствии добавки связано с изменением поверхностной энергии катода и увеличение его относительной активности.

В работе были определены внутренние напряжения электролитических осадков методом растяжения-сжатия цилиндрического образца. Он основан на измерении осевой деформации катода в процессе осаждения покрытия.

Для объяснения возникновения внутренних напряжений в образцах электролитического хрома существует так называемая концепция фазовых переходов, согласно которой большое количество совыделяющегося водорода спо-

способствует выделению метастабильного гексагонального хрома, который при определенной температуре переходит в кубический, приводя тем самым к уменьшению объема, что влечет за собой напряжения растяжения [16].

Влияние толщины покрытия на внутренние напряжения хромовых осадков

На рис. 5 приведены результаты исследований внутренних напряжений осадков хрома, полученных из стандартного электролита и электролита с добавками галловой кислоты

и метиленового голубого. Из рисунка видно, что внутренние напряжения несколько увеличиваются по мере роста толщины осадка. Введение добавок понижает внутренние напряжения по сравнению со стандартным электролитом. При увеличении концентраций вводимых добавок до 3 г/л, как метиленового голубого, так и галловой кислоты оказывает значительное влияние на снижение внутренних напряжений в получаемых хромовых покрытиях.

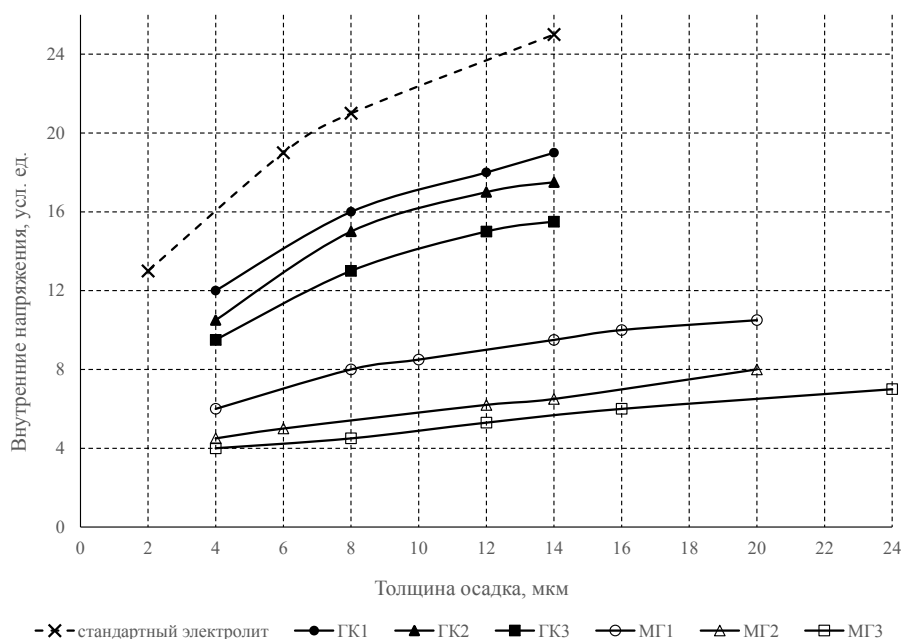


Рис. 5. Зависимость внутренних напряжений электролитических осадков хрома, полученных из электролитов хромирования с добавками галловой кислоты (ГК) и метиленового голубого (МГ), от толщины осадка при температуре 50 °С и плотности тока 50 А/дм². Цифры в обозначении кривых соответствуют концентрации добавок, г/л

Уменьшение внутренних напряжений электролитических осадков хрома, полученных из электролита с добавкой, объясняется, вероятно, тем, что в присутствии добавки уменьшается выход по току водорода и, как следствие, наводороживание осадков [15; 16].

Выводы

1. Экспериментально определены оптимальные концентрации органических поверхностно активных веществ (галловой кислоты и метиленового голубого) в составе стандартного электролита хромирования.

2. Введение ПАВ в стандартный электролит хромирования позволяет увеличить его производительность в зависимости от плотности тока и повысить микротвердость осадков хрома по сравнению с осадками, полученными из электролита без добавок.

3. Установлено, что внутренние напряжения хромовых покрытий при введении в электролит галловой кислоты и метиленового голубого уменьшаются.

4. Рентгеноструктурный анализ и микроструктурные исследования поверхности хромовых осадков показали уменьшение кристаллов и переход хрома из кристаллического состояние в аморфное. Для хромовых осадков определена структура и размер блоков когерентного рассеяния при осаждении хрома из электролитов с добавками ПАВ (галловой кислоты и метиленового голубого).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ваграмян, А. Т. О современной теории электроосаждения хрома из хромовой кислоты / А. Т. Ваграмян, З. А. Соловьева // Итоги науки. ВИНТИ. Сер. Электрохимия. — 1966. — Т. 1. — С. 166–208.

2. Hoare, J. P., Holden, A. N., Laboda, M. A. On Kinetics of highspeed plating of chromium // *Electroplat and Surface Finish*. - 1980. - V. 67. - №3. - P. 42-45.
3. Солодкова, Л. Н. Электролитическое хромирование / Л. Н. Солодкова, В. Н. Кудрявцев. – М. : Глобус, 2007. – 192 с.
4. Фомичев, В. Т. Электроосаждение хрома из электролитов, содержащих органические добавки: автореферат дис.... д-ра техн. наук / Фомичев В. Т. – Новочеркасск : НГТУ, 1994. – 34 с.
5. Фомичев, В. Т. Электроосаждение хрома из электролитов с органическими добавками / В. Т. Фомичев, Е. В. Москвичева, А. М. Озеров // Технологии нанесения противокоррозионных покрытий: матер. всесоюз. науч.-техн. конф. – Челябинск, 1985. – С. 36–37.
6. Фомичев, В. Т. Полярографические исследования восстановления хромат-ионов в присутствии органических веществ / В. Т. Фомичев, З. А. Кучера // Сборник VSCN. – Прага, 1978. – С. 75–85.
7. Фаличева, А. И. О механизме катодного восстановления хроматных анионов / А. И. Фаличева, Л. Д. Королева // Защита металлов. – 1971. – № 4. – С. 405–409.
8. Раджоненс, В. С. Влияние состава электролита хромирования на основе хрома (III) на выход по току и качество хромовых покрытий / В. С. Раджоненс, В. Ю. Скоминас // Сборник научных трудов Института химии и химической технологии АН ЛитССР. – Вильнюс, 1988. – 19 с.
9. Dubpernell, G., Kenney, D. Eigenschaften von Chrommieberzeugen aus Chromis-pel-l-Electroliten // *Galvanotechnik*. - 2002. - V. 03. №6. - S. 1466-1469.
10. Ваграмян, А. Т. Методы исследования электроосаждения металлов / А. Т. Ваграмян, З. А. Соловьева. – М. : Изд. 2-е, АН СССР, 1960. – 448 с.
11. Петроченкова, И. В. Влияние плотности тока на рассеивающую способность электролитов хромирования / И. В. Петроченкова, В. М. Помогаев, А. В. Волкович // Современные наукоемкие технологии: теория, эксперимент и практические результаты: тез. докл. – М., Тула : ТулГУ, 2007. – С. 56–59.
12. Яковец, И. В. Рассеивающая способность электролитов при интенсивных режимах электроосаждения в контролируемых гидродинамических условиях / И. В. Яковец // Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей: материалы второй междунар. конф. – Кострома, 2007. – С. 170–171.
13. Иванов, В. П. Влияние органической добавки на рассеивающую способность электролита хромирования / В. П. Иванов, В. М. Дзыцок // Прогрес. технол. и вопросы экологии в гальванотехнике : тез. докл. – Пенза, 1990. – / С. 12–13.
14. Кармаев, Н. А. К вопросу о состоянии прикатодного слоя при электроосаждении хрома и его трехвалентных соединений / Н. А. Кармаев, А. Г. Мохов, А. Левин // Электрохимия. – 1971. – Т. 7. – В. 10. – С. 1465–1468.
15. Кутыгин, Е. Н. Расчет внутренних напряжений электролитических осадков / Е. Н. Кутыгин, В. А. Зыбин, В. Т. Фомичев // Защита металлов. – 1982. – Т. 18. – № 4. – С. 661–664.
16. Аджиев, Б. У. Внутренние напряжения электролитического хрома различной структуры / Б. У. Аджиев, З. А. Соловьева // Защита металлов. – 1980. – Т. 16. – № 5. – С. 634–636.