

ОБМЕН

Н. Т. Ваграмян

Рассеивающая способность при электроосаждении хрома

Электролитическое хромирование является одним из наиболее распространенных способов покрытия. Это обусловлено тем, что хромовые покрытия обладают рядом ценных свойств—высокой твердостью, износостойкостью, жаростойкостью и в ряде случаев коррозионной стойкостью. Благодаря этим важным качествам хромовые покрытия применяются в самых разнообразных областях народного хозяйства и особенно в машиностроении. Хромирование деталей машин дает возможность резко увеличить срок их службы. Несмотря на то, что электроосаждение хрома применяется в практически широких масштабах как у нас, так и за границей, этот процесс все же обладает некоторыми существенными недостатками:

1. очень низкие выходы металлов по току (8—15%);
2. большая хрупкость осадков и высокое внутреннее напряжение, что в ряде случаев снижает коррозионную стойкость;
3. весьма плохая рассеивающая способность хромовых ванн.

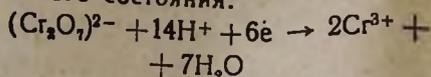
Для успешного применения электролитического покрытия в технике необходимо детально изучить процесс хромирования и устранить вышеуказанные недостатки. В связи с вышеизложенным мы поставили цель изучить рассеивающую способность хромовых ванн. Хотя этим вопросом занимались на протяжении ряда лет [1], однако основные закономерности рассеивающей способности хромовых ванн еще не выяснены. Это связано с тем, что механизм электроосаждения хрома существенно отличается от механизма осаждения других металлов [2].

В случае осаждения хрома на электроде происходит восстановление сложного аниона ($\text{C}_2\text{O}_4^{--}$) в присутствии сплошной пленки на поверхности катода, тогда как при осаждении других металлов такого рода пленка отсутствует. Естественно, что закономерности рассеивающей способности хрома иные, чем при электроосаждениях других металлов. Как известно [3], при одинаковых геометрических условиях рассеивающая способность будет определяться наклоном поляризационной кривой $\frac{\Delta\varphi}{\Delta i}$ и электропроводностью электролита $\kappa = \frac{1}{\rho}$. Критерием

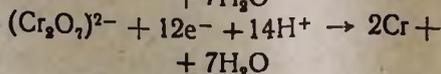
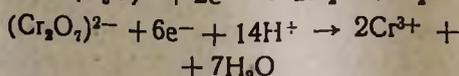
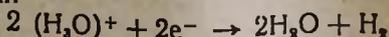
рассеивающей способности считается произведение этих величин $\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\Delta\varphi}{\Delta i}$, где ρ —удельное сопротивление электролита.

С увеличением значения произведения $\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\Delta \tau}{\Delta l}$ улучшается рассеивающая способность. Однако в случае электроосаждения хрома возникает сомнение, что на основании поляризационных кривых можно судить о рассеивающей способности, так как выход хрома по току во всех случаях электролиза очень низкий (8—15%). Поэтому кривая поляризации при осаждении хрома в основном относится к разряду ионов водорода, а не к восстановлению ионов хрома.

Из литературы известно [4], что поляризационная кривая при восстановлении хромовой кислоты имеет два четко разграниченных участка (рис. 1). Первый участок „ав“ соответствует восстановлению шестивалентного хрома до трехвалентного состояния:



Участок „cd“ соответствует одновременному протеканию трех реакций:



1) восстановлению ионов водорода;

2) восстановлению шестивалентного хрома до трехвалентного;

3) восстановлению хрома до металлического состояния.

В связи с своеобразием этого процесса можно предположить, что плохая рассеивающая способность хромовых электролитов связана с тем, что на одних участках электрода происходит только неполное

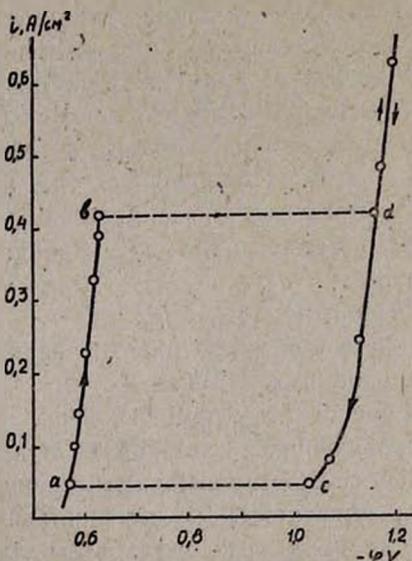


Рис. 1. Зависимость величины плотности тока от поляризации катода; получена при постоянной силе тока в цепи.

восстановление ионов хрома, т. е. процессы, которые протекают соответственно первому участку поляризационной кривой, а на других участках электрода протекает реакция, соответствующая второй ветви кривой поляризации.

Другой причиной плохой рассеивающей способности может быть то обстоятельство, что с увеличением плотности тока увеличивается выход металла по току. В результате этого на участках электрода, где плотность тока выше из-за геометрических условий опыта, металла выделяется больше не только за счет повышенной плотности тока, но также в результате увеличения выхода металла по току.

Для проверки этих предположений нами была изучена рассеивающая способность хромовых электролитов.

Для изучения распределения металла применялся метод с разборным цилиндрическим катодом [5]. Катод состоит из 10 шайб, плотно прилегающих друг к другу и надетых на стержень. В процессе электролиза осаждение происходило только на боковых поверхностях цилиндров. Анод представлял собой свинцовую пластинку, согнутую в виде трубки, в центре которой помещался катод. На рисунке 2 представлен общий вид электролизера. Распределение металла на катоде определялось весо-

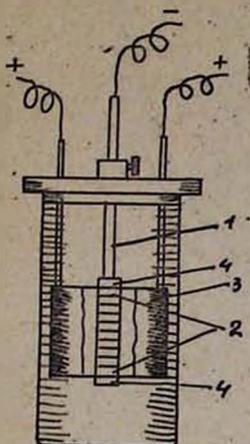


Рис. 2. Схема расположения электродов в электрической ячейке: 1—стержень, 2—шайбы катода (№№ 1—10), 3—анод цилиндрический, 4—втулки из плексигласа.

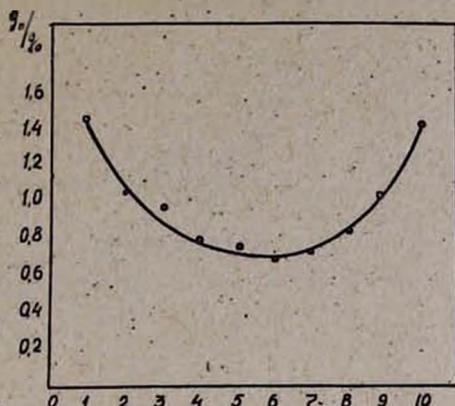


Рис. 3. Распределение хрома на поверхности катода.

вым способом. Исследование проводилось в электролитах обычного состава: 250 г/л хромового ангидрида с добавкой 2,5 г серной кислоты.

На рисунке 3 представлены результаты исследования распределения хрома на поверхности катода. На оси ординат отложено отношение привеса осадка g_n на данном участке катода (шайбочке) к среднему привесу g_0 , а на оси абсцисс номера шайбочек разборного катода:

$$g_0 = \frac{\text{общий привес катода}}{\text{число шайбочек}}$$

Как видно из кривых рисунка 3, распределение осадка хрома происходит на поверхности электрода неравномерно. Из этих данных также видно, что нет участка катода, где происходило бы только неполное восстановление хромовой кислоты, т. е. реакция протекала бы соответственно первому участку поляризационной кривой.

Можно было предположить, что применяемая плотность тока достаточно высока, поэтому процесс электроосаждения как бы соответствует условиям второго участка поляризационной кривой. В связи с этим нами изучалось распределение металла на поверхности электрода в широком интервале плотностей тока.

Исследование показало (рис. 4), что, хотя распределение хрома на поверхности электрода во всех случаях неравномерно, все же на

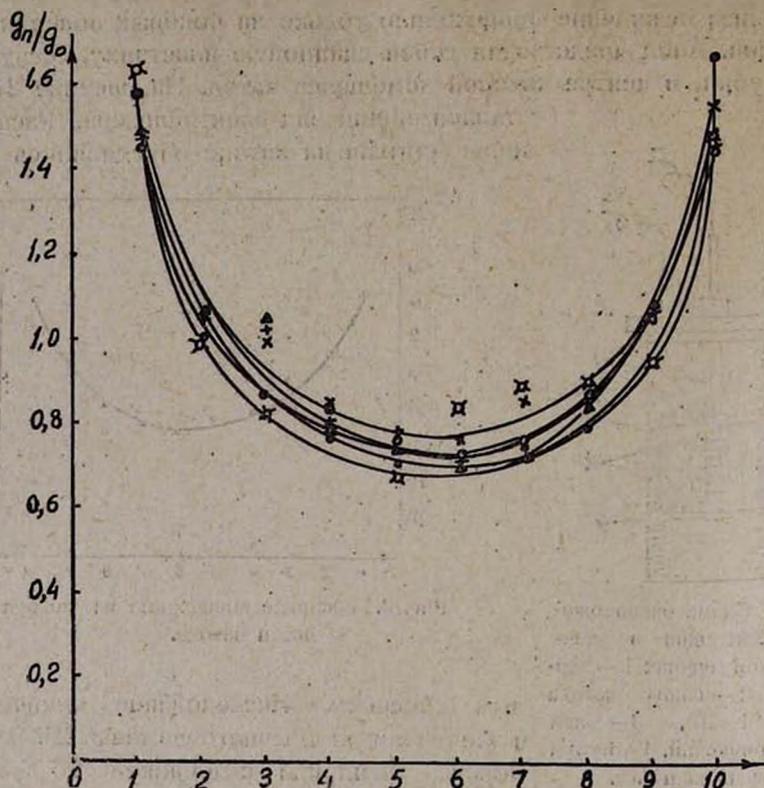


Рис. 4. Распределение хрома на катоде при различных плотностях тока ($i=1,5 \text{ А/дм}^2$ — $6,5 \text{ А/дм}^2$).

всех участках электрода непрерывно происходит выделение металла. Эти данные указывают, что плохая рассеивающая способность не связана с тем, что на отдельных участках катода происходят электродные реакции различного характера, с чередованием полного и неполного восстановления хромовой кислоты, а одновременно протекают три вышеперечисленные реакции, но с различной скоростью.

Можно полагать, что плохая рассеивающая способность обусловлена другой причиной, а именно—увеличением выхода металла по току с плотностью тока, что должно резко усилить неравномерность покрытия. Действительно, результаты изучения зависимости выхода металла по току (η) с плотностью тока (i), приведенные на рисунке 5, показывают, что с повышением плотности тока выход металла растет сперва быстро, а затем замедляется*. На основании этих кривых

* Следует отметить, что наклон кривой η — i в зависимости от температуры меняется по-разному.

можно определить интервал плотностей тока, при котором можно ожидать относительно равномерного покрытия. Естественно, что он будет соответствовать участку кривой η — i с меньшим наклоном.

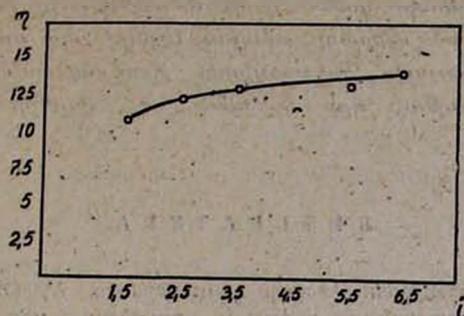


Рис. 5. Зависимость выхода металла по току (η) от плотности тока (i).

Таким образом, на основании кривых зависимости выхода металла по току от величины плотности тока можно определить оптимальные условия для получения относительно равномерных электролитических покрытий.

Выводы

1. Рассмотрены возможные причины плохой рассеивающей способности хромового электролита.
2. Показано, что плохая рассеивающая способность электролитов для хромирования связана с различным выходом металла по току в зависимости от плотности тока.
3. Предложен метод для подбора оптимальных условий равномерности на основании наклона кривых η — i .

Армянский сельскохозяйственный институт
Кафедра общей химии

Поступило 7 V 1962

Վ. Յ. Վահրամյան

ՔՐՈՄԻ ԷԼԵԿՏՐԱՆՍԵՑՏՄԱՆ ՈՒՆԱԿՈՒՅՑՈՒՆԸ ՑՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա մ փ ո փ ու մ

Էլեկտրալիտիկ ջրոմապատման էական թերութիւններից մեկը ջրոմական վաննաների ցրման ցածր ունակութիւնն է: Չնայած այն հանգամանքին, որ այս հարցը ուսումնասիրվել է բազմաթիվ հեղինակների կողմից, ջրոմական վաննաների ցրման ունակութիւն հիմնական օրինաչափութիւնները դեռևս վերջնականապէս չեն պարզաբանվել:

Ներկա աշխատանքում քննարկվում են քրոմական էլեկտրալիտի ցրման ցածր ունակութիւն հնարավոր պատճառները: Յուլց է տրված, որ քրոմապատման էլեկտրալիտների ցրման ցածր ունակութիւնը կախված է հոսանքի խտութիւնից՝ կապված մետաղի տարբեր կլիբերի հետ ըստ հոսանքի: Առաջարկված է հավասարաչափ էլեկտրալիտիկ քրոմապատման օպտիմալ պայմանների որոշման մեթոդ, որը հիմնված է η -ի կորերի թեքության աստիճանի վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Теория и практика электролитического хромирования. АН СССР, 1957. Научно-техническая конференция по вопросам применения металлических покрытий для восстановления изношенных деталей машин и механизмов. УЧВВС, 1961.
2. Ю. Ю. Матудис, Вопросы теории хромирования. Госиздат. Вильнюс, 1959.
3. А. Т. Ваграмян, Г. Б. Ильина-Кокуева, Распределение тока на поверхность электрода при электроосаждении металлов. Metallurgizdat, Москва, 1956.
4. А. Т. Ваграмян, Д. Н. Усачев, ДАН ССР 98, 605 (1954).
5. Н. Т. Ваграмян, Г. И. Кобоснидзе, ЖПХ 33, 2731 (1960).