

Д.В. Курінний, О.М. Щербаков

## ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ХРОМОВИХ ПОКРИТТІВ ІЗ РОЗЧИНІВ ХРОМОВОГО АНГІДРИДУ

Вимірюванням маси хромових покриттів та рентгеноелектронним методом показано, що в 2,5 молярному розчині  $\text{CrO}_3$  механізм катодного відновлення аніонів  $\text{Cr(VI)}$  до металічного  $\text{Cr}$  змінюється при підвищенні температури в інтервалі 35–40 °С. При концентрації добавок  $\text{H}_2\text{SO}_4$  від 0,01 до 0,015 моль/л відбувається перехід від оксидної фази покриття до металічної. Швидкість електроосадження хрому максимальна при концентрації  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 та захисно-декоративних покриттів на вироби із сталі, мідних та алюмінієвих сплавів [1, 2]. Встановлено, що електрохімічне відновлення аніонів  $\text{Cr(VI)}$  до металічного хрому відбувається через ряд послідовних стадій з утворенням сполук хрому в проміжних ступенях окиснення. Згідно з найбільш відомою точкою зору [2], на катоді формується плівка з продуктів неповного відновлення дихромової кислоти. Припускається, що катодна плівка має колоїдну природу, впливає на кінетику процесу, структуру та властивості хромових покриттів. Друга точка зору базується на уявленнях про твердофазну катодну плівку, що складається з оксидно-гідроксидних сполук  $\text{Cr(III)}$  і  $\text{Cr(II)}$  [3, 4]. Роль каталізуючих добавок  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$  на процес електроосадження хрому із розчинів  $\text{CrO}_3$  до цих пір не з'ясована.

В нашій роботі використано такий підхід до цієї складної проблеми. В першій серії досліджень визначався вплив факторів електролізу (густини струму, температури) на зовнішній вигляд та масу хромових покриттів у розчині  $\text{CrO}_3$ , що не містить добавок неорганічних кислот. У другій частині дослідження вивчали вплив температури та концентрації  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на кінетику процесу електроосадження. Дослідження проведені в 2,5 молярному розчині  $\text{CrO}_3$ . У випадку визначення впливу  $\text{H}_2\text{SO}_4$  її концентрацію послідовно змінювали додаванням певних порцій одномолярного розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Нанесення хромових покриттів здійснювали на зразках мідної фольги площею від 3 до 5  $\text{cm}^2$ , активованих в 10 % розчині  $\text{HCl}$ . Для визначення впливу різних факторів на швидкість електроосадження розраховувалась маса покриття на одиницю поверхні ( $\Delta m/S$ ).

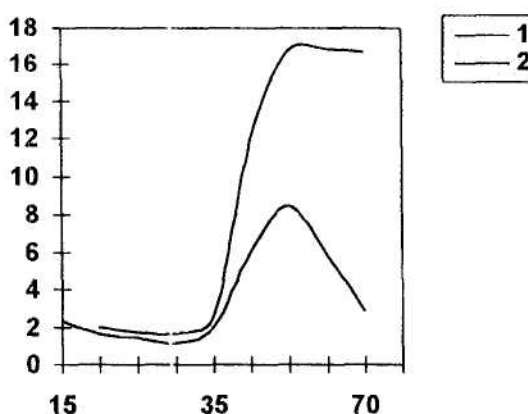


Рис. 1. Вплив температури на масу хромового покриття ( $\Delta m/S$ ,  $\text{g/cm}^2 \cdot 10^{-4}$ ) в 2,5 молярному розчині  $\text{CrO}_3$  при густині струму: 1 – 0,4  $\text{A/cm}^2$ ; 2 – 0,8  $\text{A/cm}^2$

Спостереження показали, що при температурі 20 °С та невеликих густинах струму, а також в початковий момент електролізу розчину  $\text{CrO}_3$  на катоді осаджується покриття зеленого кольору, при густинах струму більше 0,2  $\text{A/cm}^2$  переважає чорний колір покриття та значна доля струму, 99 % і більше витрачається на виділення водню. Викликало інтерес вивчення

впливу температури на швидкість та зовнішній вигляд хромових покриттів при постійному значенні величини густини струму. Результати дослідження наведені на рис. 1.

В діапазоні температур від 35 до 40 °С різке збільшення швидкості електроосадження супроводжується переходом від покриттів чорного кольору, характерних для електролізу за низьких температур, до покриттів коричневого кольору. Злами на кривих свідчать про специфічний вплив аніонів Cr(VI) при підвищенні температури, який проявляється в підсиленні окислення зовнішньої частини покриття з боку хромовоокислого електроліту та пасивації поверхні. Пасивуючий вплив сприяє зниженню швидкості електроосадження за низьких температур в діапазоні від 10 до 30 °С, особливо проявляючись при температурах вищих 50–60 °С. Порівняння кривих 1 і 2 на рис. 1 показує, що збільшення густини струму супроводжується не тільки прискоренням процесу електроосадження, але й меншим значним зниженням маси катодних осадів за високих температур. 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 за меншої густини струму (крива 1) підтверджує пасивуючий вплив хромовоокислого електроліту з підвищенням температури у тому випадку, коли швидкість електроосадження знижена.

Ідентифікація хромових покриттів проведена рентгеноелектронним методом і методом дериватографічного аналізу. Дані PEC наведені у таблиці 1.

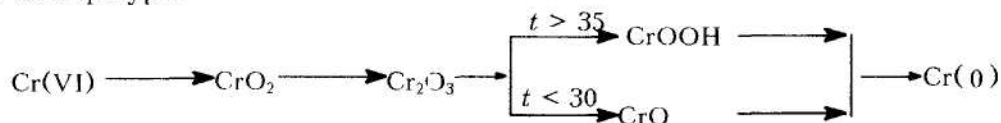
Таблиця 1

Хімічний склад хромових покриттів

№	t, °С	Густина струму, $i_k$ , А/см <sup>2</sup>	Колір покриття	Приріст маси, $\Delta m/S$ , г/см <sup>2</sup> *10 <sup>-3</sup>	Результати PEC	
					Товщина покриття, мкм	Склад твердої фази
1	20	0,05	Сіро-зелений	0,14	4,6–5,1	CrO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrO
2	20	0,40	Чорний	0,15	2,8–3,4	CrO <sub>2</sub> , CrO
3	50	0,40	Коричневий	0,70	1,3–1,5	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrOОН

У довідковій літературі наводяться дані про структуру кристалічної ґратки оксидів хрому різних модифікацій, про їх електропровідність та колір [5]. Одна з трьох форм оксигідроксиду,  $\alpha$ -CrOОН або HCrO<sub>2</sub>, має коричнево-червоний колір. В її структурі присутній водневий зв'язок та містки OH...O, що певно сприяє збільшенню електропровідності. Дериватографічний аналіз чорного хромового покриття, отриманого при 20 °С, свідчить про присутність у ньому водню, CrO<sub>2</sub> та металічного хрому за практично повної відсутності кристалізаційної води та гідроксидних сполук.

Результати вивчення процесів електролізу розчинів CrO<sub>3</sub> та хімічного складу покриттів дозволяють зробити припущення про стабільність процесів електрохімічного відновлення аніонів Cr(VI) до металічного хрому та наступну схему електродних процесів у твердій фазі при зміні температури.



В присутності добавок H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> одночасно проходять три спряжені електрохімічні реакції. Поряд з електроосадженням металічної фази хрому відбувається неповне відновлення аніонів Cr(VI) до розчинних сполук Cr(III) і катодне виділення водню. В межах даної серії дослідів просліджено вплив концентрації H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на перехід від змішаної оксидної фази, яка отримується в розчині CrO<sub>3</sub> без добавок, до електроосадження хрому при певній концентрації H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 2).

Спостереження за зовнішнім виглядом хромових покриттів та результати визначення їх маси в залежності від концентрації H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> свідчать, що оксидна фаза за температур 20 і 50 °С зберігається при добавках H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до 0,01 моль/л. За більш високих концентрацій добавок відбувається різке збільшення маси покриття та перехід до металічної фази. Максимум швидкості електроосадження хрому при 20 °С (крива на рис. 2) відповідає мольному співвідношенню CrO<sub>3</sub> і H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в електроліті, яке дорівнює 100:1, та узгоджується з результатами раніше проведеної роботи [6] по визначенню швидкостей спряжених процесів у розчинах

$\text{CrO}_3$  в залежності від концентрації  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Згідно з рис. 2 (крива 2), зміни концентрацій від 0,02 до 0,04 моль/л при  $50^\circ\text{C}$  майже не впливають на швидкість електроосадження хрому, а максимум швидкості більш пологий у порівнянні з результатами при  $20^\circ\text{C}$ . Слід також врахувати вплив добавок  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на розчинення мідної основи, особливо при підвищенні температури.

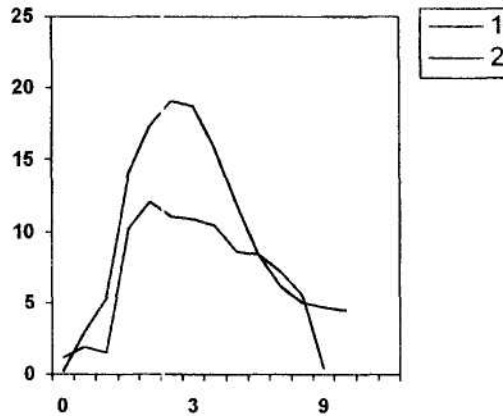


Рис. 2. Вплив концентрації  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (моль/л \*  $10^{-2}$ ) на масу покриття ( $\Delta m/S$ , г/см<sup>2</sup> \*  $10^{-3}$ ) в 2,5 молярному розчині  $\text{CrO}_3$  при температурах: 1 –  $20^\circ\text{C}$ ; 2 –  $50^\circ\text{C}$

За результатами проведеної роботи виявлено, таким чином, діапазон концентрацій  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в межах якого слід надалі проводити дослідження механізму електроосадження хрому з розчинів  $\text{CrO}_3$  із каталізуючими добавками  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Черкез М.Б., Богорад П.Я. Хромірування. – 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.

КУРІННИЙ Денис Віталійович – студент V курсу природничого факультету Житомирського державного педагогічного інституту ім. І.Франка.

Наукові інтереси:

- прикладна електрохімія;
- електроосадження хрому з розчинів  $\text{CrO}_3$ .

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  $\text{CrO}_3$ .