

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОСАЖДЕНИЕ ХРОМА ИЗ РАСТВОРОВ ХРОМОВОЙ КИСЛОТЫ

Н. Д. Бирюков и С. П. Макарьева

Центральная гальваностегическая лаборатория Электрохимета

1. Теоретические обоснования вопроса

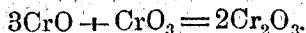
Несмотря на то, что в литературе уже имеются работы по изучению влияния температуры на процесс хромирования,¹ все же нет еще удовлетворительного объяснения влияния температуры на окислительно-восстановительные процессы при электролизе водных растворов хромовой кислоты.

Задачей настоящего исследования является попытка дать рациональное объяснение влиянию температуры на процесс хромирования.

В нашей работе,² опубликованной ранее, на основании тщательного изучения скоростей процессов восстановления и окисления при электролизе хромовой кислоты с добавкой серной кислоты, были получены результаты, позволяющие развить теорию Е. Либрейха и высказать некоторые соображения о механизме восстановления CrO_3 до металла.

При электролитическом осаждении хрома из водных растворов хромовой кислоты с добавкой H_2SO_4 на катоде, в основном, идут три процесса: выделение водорода, восстановление CrO_3 до Cr_2O_3 и осаждение металлического хрома. Восстановление CrO_3 до металла в качестве промежуточной стадии проходит стадию образования закиси хрома или закисного иона Cr^+ . Объяснение того, каким образом возможно образование и существование в околокатодном слое закиси хрома в присутствии сильного окислителя — смеси хромовой и серной кислот, — и является в то же время теорией механизма осаждения хрома.

Процесс осаждения хрома и восстановления CrO_3 до металла через стадии $\text{Cr}_{(6)} \rightarrow \text{Cr}_{(3)} \rightarrow \text{Cr}_{(2)} \rightarrow$ металл, представляется, в основном, в следующем виде. На катоде или у поверхности катода в непосредственно прилегающем к нему внутреннем слое раствора совершаются процессы двух родов: с одной стороны, на катоде протекают чисто электрохимические процессы — разряд ионов водорода, восстановление атомарным водородом CrO_3 до Cr_2O_3 , далее до CrO и до металла, с другой стороны, вследствие присутствия в электролите сильной кислоты H_2SO_4 около самой поверхности катода совершаются чисто химические реакции: переход нерастворимых окиси и закиси хрома в растворимые соединения с образованием сернокислого хрома, или смеси хромово-сернокислого хрома. При этом часть закиси хрома, восстановленной током на катоде, окисляется обратно электролитом до окиси, а сама хромовая кислота восстанавливается до окиси химически, а не электрохимически по уравнению:



Окись хрома, образовавшаяся в результате этой реакции, частично восстанавливается обратно до закиси атомарным водородом.

Согласно этой схеме, за исключением первого момента соприкосновения с катодом, хромовая кислота восстанавливается при осаждении металла не электрохимически, а чисто химически. В этой стадии хромовая кислота не соприка-

сается непосредственно с поверхностью катода. Реакции по существу представляются сложнее и более подробно описаны в цитированных статьях.²

Таким образом, скорость выделения металлического хрома определяется скоростями двух процессов: скоростью электрохимического восстановления CrO_3 до CrO и скоростью обратного химического процесса окисления закиси в окись хромовой кислотой.

Обозначим скорость электрохимического восстановления окиси в закись через *red*, скорость обратного химического окисления $\text{Cr}_{(3)} \rightarrow \text{Cr}_{(3)}$ через *ox*, а скорость осаждения хрома через *met*.* Можно считать, что в каждый момент времени скорости процессов *red*, *ox* и *met* пропорциональны количеству получающихся продуктов и могут быть выражены через процент выхода по току всех процессов:

red — общее восстановление,
ox — накопление $\text{Cr}_{(3)}$ в электролите,
met — осаждение металла.

Если на катоде шли процессы образования закиси хрома со скоростью *red*, то все это количество закиси было парасходовано на два процесса: частично на обратное окисление закиси до окиси в количестве *ox*, а частично на осаждение хрома в количестве *met*. Следовательно, $\text{red} = \text{met} + \text{ox}$, откуда $\frac{\text{red}}{\text{ox}} - 1 = \frac{\text{met}}{\text{ox}}$.

Величина отношения $\frac{\text{red}}{\text{ox}} = C$ является весьма характерной величиной. Если *C* больше единицы и $\text{red} > \text{ox}$, то осаждение хрома возможно. Это означает, что электрохимически может быть восстановлено больше CrO , чем может быть ее окислено обратно химически.

Скорость обратного окисления закиси CrO в Cr_2O_3 может характеризоваться количеством трехвалентного хрома, накапливающегося в растворе.

Следовательно, скорость окисления *ox* можно выразить через процент выхода по току трехвалентного хрома, который обозначим через $\text{Cr}_{(3)}$, $\text{ox} = \% \text{Cr}_{(3)}$, $\text{met} = \% \text{Cr}$.

Итак, $\text{red} = \% \text{Cr} + \% \text{Cr}_{(3)}$ или $\frac{\text{red}}{\% \text{Cr}_{(3)}} - 1 = \frac{\% \text{Cr}}{\% \text{Cr}_{(3)}}; \frac{\text{red}}{\% \text{Cr}_{(3)}} = C$.

Независимыми переменными, определяющими общее течение процесса и осаждение хрома, являются: скорость электрохимического восстановления $\text{Cr}_{(3)}$ до закиси и скорость обратного химического окисления. Осаждение металлического хрома является функцией этих величин, вполне им подчинено и получается только в случае положительной разницы скоростей *red* и $\text{ox} = \% \text{Cr}_{(3)}$.

Так как, однако, практически нельзя измерить истинное значение *red*, а из опыта могут быть определены только $\text{Cr}_{(3)}$ и $\text{met} = \% \text{Cr}$, то за основу характеристики окислительно-восстановительных процессов, структуры осадка хрома и оценки ряда его свойств — проще взять величину $\frac{\% \text{Cr}}{\% \text{Cr}_{(3)}}$ (а не $\frac{\text{red}}{\% \text{Cr}_{(3)}} - 1$)

или обратную ей $\frac{\% \text{Cr}_{(3)}}{\% \text{Cr}} \cdot 100$, которую обозначим через *K*. Величина *K* показывает соотношение скоростей двух процессов: накопления $\text{Cr}_{(3)}$, эквивалентного скорости обратного химического окисления закиси в окись, и скорости электрохимического восстановления металлического хрома. В настоящем исследовании даны результаты, показывающие тесную связь между структурой хрома и величиной *K*.

* Обозначения скоростей процессов — восстановления через „*red*“, окисления через „*ox*“ и выделения металлического хрома через „*met*“ — являются сокращениями слов „*reduction*“, „*oxydation*“ и „*metal*“. В цитированных выше работах скорости процессов восстановления и окисления обозначены буквами „*R*“ и „*O*“.

Как влияет повышение температуры на величину K и структуру осадков хрома? Принимая за основу полученные нами выводы, можно ответить следующим образом: повышение температуры хромирования должно дать следующий эффект: падение перенапряжения водорода увеличит процент выхода по току водорода и, следовательно, понизит процент выхода по току общего восстановления, равного $\% \text{Cr}_{(3)} - t\% \text{Cr}$.

Одновременно с уменьшением red повышение температуры ускорит химический процесс обратного окисления CrO в окись, следовательно, скорость накопления $\text{Cr}_{(3)}$ возрастет по отношению к скорости осаждения хрома Cr . Значит, величина $K = \frac{\% \text{Cr}_{(3)}}{\% \text{Cr}} \cdot 100$ возрастет.

Из практики известно, что для каждой плотности тока существует определенная температура, выше которой получают блестящие осадки, а ниже — матовые осадки. Можно предполагать, что этому переходу матовых осадков в блестящие должно отвечать резкое изменение величины K . Так как с повышением температуры K должно возрастать, то можно было бы ожидать появления изгиба кривой K , как функции температуры, при температуре изменения структуры осадка.

Ниже даются результаты исследования влияния температуры на изменение K и внешнего вида осадков хрома.

2. Методика исследования

В приборе, описанном в опубликованных сообщениях,² была проведена серия опытов с большой точностью. Анодами служили две платиновые пластинки размером 5×45 мм, катоды размером 10 см^2 готовились из хромированной медной ленты. Плотность тока составляла 15 А/дм^2 . Время хромирования — 60 мин. Осадки хрома снимались при увеличении $\times 570$, и по микрофотографиям определялась статистически средняя величина зерна хрома. При подсчете были сделаны допущения, что одно светлое или темное пятнышко на фотографии является зерном хрома и что видимая в микроскоп картина отвечает истинному распределению величин зерен и не осложняется оптическими явлениями. Кроме того, была введена еще характеристика „шероховатости“ поверхности.

ТАБЛИЦА 1

Влияние температуры на окислительно-восстановительные процессы при осаждении хрома

№ опыта	t°	Расход тока на выделение газов		За вычетом тока на выделение газов остается на		Выход по току металлического хрома (в %)	Расход тока на $\text{Cr}_{(3)}$ (в %)	Расход тока на $\text{Cr}_{(3)}$ по окислительно-объемному анализу	Катодный % выхода $\text{Cr}_{(3)}$ (опред. объемн. анализ, + анода. окисл. %)	Разница (в %)	Потенц. катода мВ ЭА	$K = \frac{\% \text{Cr}_{(3)}}{\% \text{Cr}} \cdot 100$	Средняя величина зерна хрома (в м)
		O_2 (в %)	H_2 (в %)	окисление (в %)	восстановление (в %)								
1	0	98.3	49.1	1.7	50.9	31.7	19.2	19.1	20.8	+2.6	—990	60.1	1.7
2	7	97.9	42.2	2.1	57.8	34.5	22.3	21.8	23.9	+0.6	965	67.5	1.8
3	10	97.5	40.2	2.5	59.8	36.0	23.8	20.4	22.9	—0.9	966	66.1	1.4
4	13	97.4	38.8	2.6	61.2	36.2	25.0	20.4	23.0	—2.0	937	69.1	2.0
5	17	97.3	38.3	2.7	61.7	35.8	25.9	21.1	23.8	—2.1	919	72.3	2.5
6	20	97.2	39.3	2.8	60.7	34.8	25.9	23.1	25.9	0.0	915	74.4	2.5
7	23	96.7	40.8	3.3	59.2	33.5	25.7	22.8	26.1	+0.4	924	76.7	2.6
8	26	96.2	43.8	3.8	56.2	31.5	24.7	23.6	27.4	+2.7	931	78.4	2.9
9	29.5	95.9	51.2	4.1	48.8	26.2	22.6	20.4	24.5	+1.9	890	86.2	6.9
10	33.0	96.3	59.1	3.7	40.9	20.2	20.7	16.6	20.3	—0.4	894	102.4	6.2
11	36.5	97.4	64.0	2.6	36.0	16.5	19.5	14.3	16.9	+2.6	898	118.2	6.6
12	40	98.1	67.3	1.9	32.7	13.9	16.9	13.2	15.1	—1.8	872	121.7	5.5
13	45	98.2	70.4	1.8	29.6	14.1	13.5	15.7	17.5	+2.0	935	110.0	5.7
14	50	98.2	72.3	1.8	27.7	12.6	13.1	14.3	16.1	+1.0	865	119.8	3.3
15	60	98.3	77.4	1.7	22.6	10.1	12.5	11.8	13.5	+1.0	871	123.7	2.8

За шероховатость было принято среднее расстояние между гребнями или впадинами в поверхности осадка. На рис. 1 показан схематически разрез осадка, состоящего из очень мелких зерен в $0,5 \mu$, в то время как средняя шероховатость составляет 10μ . Подсчет производился многократно, и в табл. 1 дано среднее из 48 подсчетов. Табл. 1 содержит данные процентов выходов по току, а также катодного потенциала, величины K и средних размеров зерен.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 2 даны кривые процентов выходов по току: металла, трехвалентного хрома, водорода, кислорода и окисления. Общее восстановление определяется вычитанием из 100% процента расхода тока на выделение водорода ($100\% - \eta_{\text{H}_2}$).

Разность хода кривых общего восстановления (*red*) и металлического хрома (Cr) равна проценту расхода тока на образование $\text{Cr}_{(3)}$, которое характеризует скорость, обратного окисления закиси хрома в Cr_2O_3 и обозначалось ранее через α . На всех кривых обращает на себя внимание максимум, лежащий около $13-15^\circ$. Объяснить падение выходов хрома при более низких температурах — до 13° — пока не представляется возможным. Падение выходов при температурах выше 13° вызывается, как высказано было ранее, двумя обстоятельствами: увеличением скорости выделения водорода и скорости окисления $\text{CrO} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$. Увеличение скорости выделения H_2

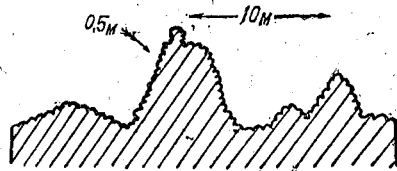


Рис. 1. Вид осадка хрома после его разреза.

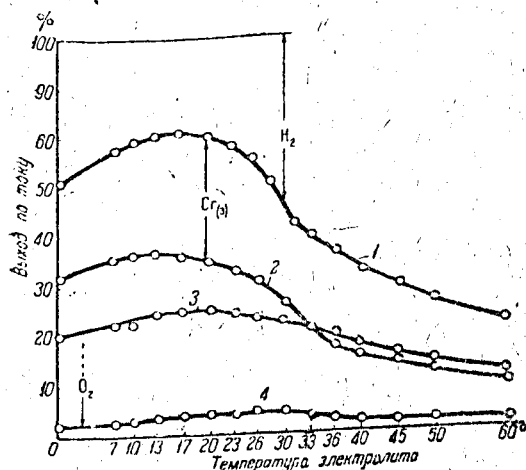


Рис. 2. Зависимость окислительно-восстановительных процессов и выходов хрома от температуры электролита.

Раствор: 300 г CrO_3 и $3 \text{ г H}_2\text{SO}_4$ на л. Плотность тока 15 А/дм^2 . Катод: площадь 10 см^2 , хромированная медь. Два анода платиновые, площадь $2 \times 4,5-9,0 \text{ см}^2$ (с обеих сторон).

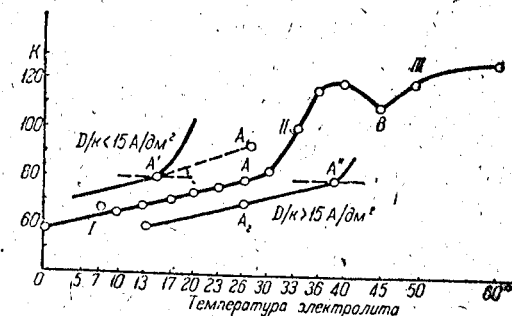


Рис. 3. Изменение величины отношения $\frac{\text{Cr}_{(3)} \cdot 100}{\text{Cr}} = K$.

Величина $K = \frac{\eta_{\text{Cr}_{(3)}}}{\eta_{\text{Cr}}} \cdot 100$ дана на рис. 3. Кривая имеет три участка:

I участок до точки излома при 30° , II участок подъема после излома и III участок после излома при 45° . Несмотря на то, что в интервале температур $0-30^\circ$ имеется максимум выходов $\text{Cr}_{(3)}$ и Cr , отношение скоростей этих процессов изменяется по прямой, что не случайно. Если проследить изменение средней величины зерна и внешний вид осадков, то как раз точно при температуре 30°

намечается резкое изменение: зерно хрома возрастает с 2.9μ (26°) до 6.9μ (29.5°), и это ясно подтверждается микрофотографиями (рис. 5—14).

На рис. 4 вверху дана кривая среднего размера зерен хрома в μ . При температуре в 30° наблюдаются переход матового осадка в блестящий и увеличение средних размеров зерен хрома.

Проследим изменение осадков хрома по некоторым микрофотографиям: на рис. 5 дан осадок, полученный при 7° . На ряду с мелкими кристаллитами видны агрегаты кристаллитов в виде крупных полукруглых шишечек, напоминающих горошины, каждая из которых состоит из нескольких зерен. В разрезе они выглядели бы, как показано на рис. 15а слева (а). Эти „горошины“ названы „сложными“, так как они составлены из более мелких кристаллитов. Выше температуры 30° они никогда не встречаются, но само зерно выглядит в виде

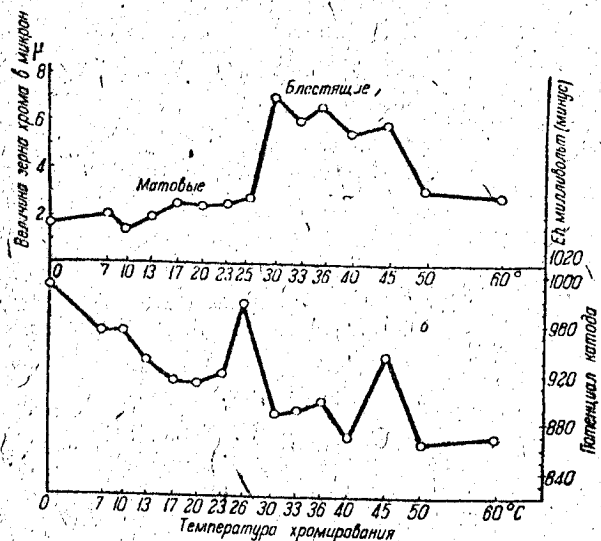


Рис. 4. Средний размер зерен хрома и катодный потенциал в зависимости от температуры хромирования.

а — величина зерен хрома в μ ; б — потенциал катода (Вн)

как бы „растравленным“, очевидно скорость кристаллизации слишком мала. Наконец, при 60° осадок хрома снова напоминает осадки хрома, полученные при 13 – 26° . Если разрезать все осадки хрома и наблюдать их при увеличении сбоку, то можно было бы представить эти осадки в виде следующих трех типов, соответственно трем участкам кривой К (рис. 16).

Температура 0 – 26° дает серо-матовые осадки хрома, 30 – 40° блестящие, 45 – 50° — зеркально блестящие, не требующие полировки. Выше 50° снова получаются осадки не блестящие, которые обычно в практике называются „молочными“.

По исследованиям В. И. Архарова⁵ при 20° у серо-матовых осадков. Сг наблюдается ось текстуры [100], при 50 и 80° у блестящих осадков ось текстуры уже другая, а именно — [111]. Возможно, что при 30° (при наших условиях опытов) начинается этот переход одной ориентации кристаллитов в другую.

Шероховатость осадков так же резко меняется при температуре 30° , как видно на рис. 17, где нанесены две кривые: сплошная линия дает шероховатость, т. е. неправильность строения поверхности, выраженную в μ , а пунктирная линия показывает изменение диаметра круглых шишечек. Но до 10° шишечки сложные, а начиная с 30° такими шишечками являются уже отдельные кристаллиты хрома.

уже цельной горошины и является „простым“ (рис. 15б). Осадки хрома от 7 до 26° почти не меняются по внешнему виду, только агрегаты кристаллитов уже не встречаются ближе к температуре 30° . При 26° намечается сильное увеличение шероховатости осадка, хотя зерна хрома еще не увеличиваются. При 30° картина необычайно резко изменяется. Каждое зернышко хрома ясно отграничено от соседних зерен, и на фотографии прекрасно видны границы их соприкосновения. При температуре 33° все зерна ясно оформлены. При 36.5 и 40° эти зерна становятся все более плоскими. Новое резкое изменение наступает при температуре 45° . Крупные зерна, выделяющиеся над поверхностью, встречаются редко, основной осадок хрома выглядит совершенно плоским. При температуре 50° осадок выглядит

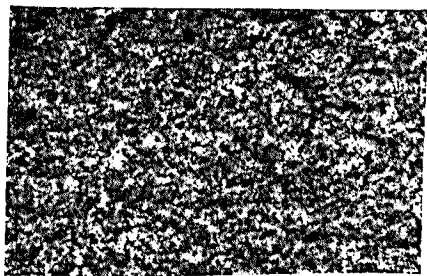


Рис. 5. $t = 7^{\circ}$, $\times 570$.

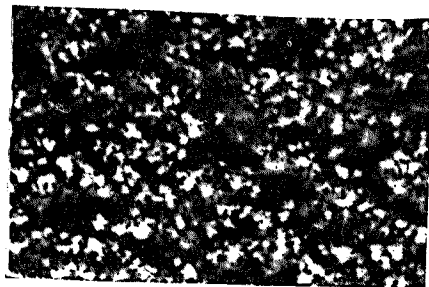


Рис. 8. $t = 30^{\circ}$, $\times 570$.



Рис. 6. $t = 17^{\circ}$, $\times 570$.

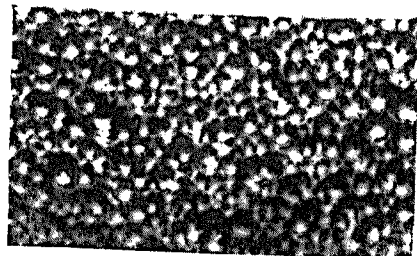


Рис. 9. $t = 33^{\circ}$, $\times 570$.

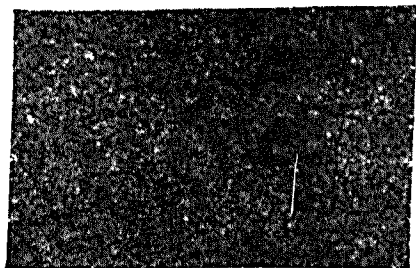


Рис. 7. $t = 26^{\circ}$, $\times 570$.

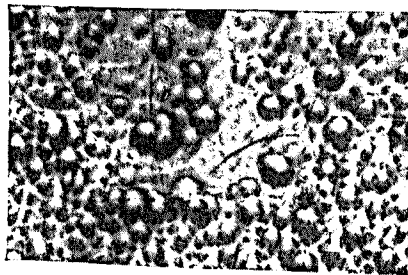


Рис. 10. $t = 36^{\circ}$, $\times 570$.

Микрофотографии осадков хрома.

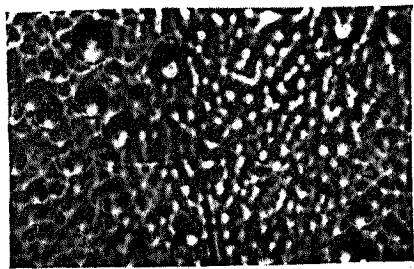


Рис. 11. $t = 40^\circ$, $\times 570$.

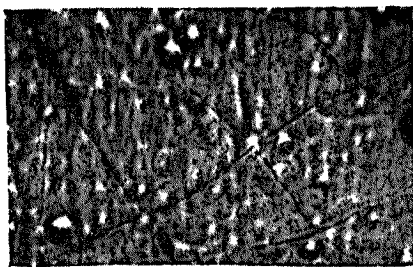


Рис. 12. $t = 45^\circ$, $\times 570$.

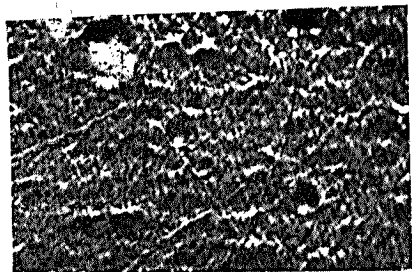


Рис. 13. $t = 50^\circ$, $\times 570$.

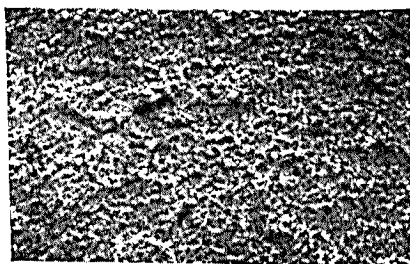


Рис. 14. $t = 60^\circ$, $\times 570$.

Если обратить внимание на внешний вид осадков хрома при критической температуре в 30° для данной плотности тока, то на пластинке видно, что по углам, внизу и вдоль вертикального края имеется полоска матового серого осадка хрома, очень мелкозернистого, напоминающего осадки до температуры 30° . Этот „загар“ хрома на углах по своим свойствам как бы отстает в фазе своего развития, и как бы находится в условиях получения не при 30° , а при более низкой температуре (рис. 18).

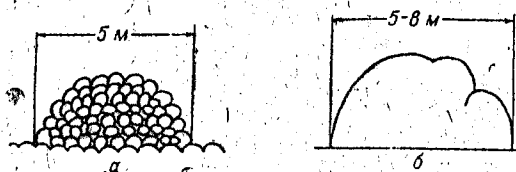


Рис. 15. Вид сложных (а) и простых (б) пицеток в разрезе.

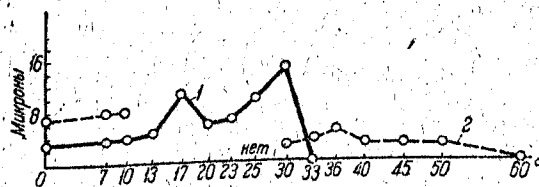


Рис. 17. Шероховатость поверхности хрома.

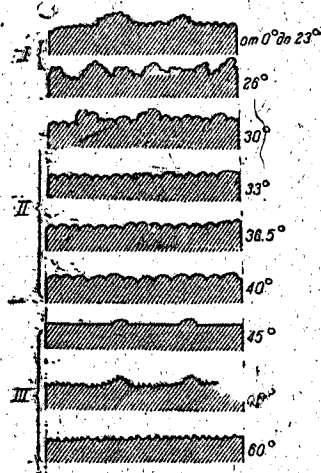


Рис. 16. Схематический вид в разрезе осадков хрома трех типов, соответствующих трем участкам кривой рис. 3.

Объяснение этого совершенно обычного и широко распространенного явления можно дать, если проанализировать вопрос о влиянии плотности тока на изменение величины K , показывающей изменение скоростей двух процессов — электрохимического восстановления $\text{Cr}_{(3)} \rightarrow \text{Cr}_{(2)}$ и процесса химического окисления CrO в окись. Обратимся к рис. 3 и возьмем условия хромирования при 15 А/дм^2 при 26° , т. е. точку А, которая лежит на границе матовых и блестящих осадков. Можно задаться вопросом, как изменится величина K , если при 26° хромирование вести не при 15 А/дм^2 , а при большей плотности тока, напр. в 30 А/дм^2 . Скорость окисления $\text{Cr}_{(2)} \rightarrow \text{Cr}_{(3)}$, т. е. скорость образования $\text{Cr}_{(3)}$, зависит только от условий среды — в частности, от температуры электролита-окислителя. При повышении D_k и постоянных температуре и составе раствора величина $\% \text{Cr}_{(3)}$ не уменьшится сильно. Зато при повышении D_k до 30 А/дм^2 возрастает процент выхода по току металла, т. е. скорость кристаллизации хрома. Очевидно, что величина K с увеличением D_k должна будет уменьшиться и соответствующая ей на кривой точка A_2 будет расположена ниже, чем А. Если сопоставить это нижнее положение точки A_2 с кривой I, II, III, то ясно, что в точке A_2 структура осадка будет соответствовать приблизительно точке кривой при 13° и 15 А/дм^2 . Если бы построить теперь новую кривую значений K для 30 А/дм^2 , то она была бы расположена немного ниже кривой для 15 А/дм^2 и шла бы параллельно кривой I, II, III.

Повидимому, для того чтобы при 30 А/дм^2 получился блестящий осадок, надо условия хромирования изменить так, чтобы при 30 А/дм^2 значение K было равно значению K в точке А. Для этого надо искать точку значений K для 30 А/дм^2 , равную точке А, и, очевидно, лежащую правее точки A_1 — таким образом приходим к выводу, что точка А" и является искомой точкой условий хромирования для получения блестящего хрома при более высокой D_k . Новой

точке A'' соответствует и более высокая температура 38° . Следовательно, на основании этих соображений понятным становится факт, что с повышением D_* необходимо повышать и температуру раствора. Совершенно аналогичным образом можно рассуждать и для случая, когда надо вести хромирование не при 15 А/дм^2 , а при более низкой плотности тока, напр. при 7.5 А/дм^2 . В этом случае все рассуждения придется вести в обратном порядке: 1) с понижением D_* величина K возрастает, так как уменьшится выход хрома $K = \frac{\% \text{ Cr}_{(2)}}{\% \text{ Cr}} \cdot 100$;

2) для того, чтобы величина K не изменилась при уменьшении D_* , надо процент выхода хрома увеличить понижением температуры; 3) точка A_1 соответствует условиям точки A , так как кривая значений K при низкой D_* (7.5 А/дм^2) будет лежать выше нашей кривой при 15 А/дм^2 . Таким образом точка A' при 15° соответствует точке A . Следовательно, с понижением плотности тока для сохранения прежнего качества осадков хрома надо понижать температуру хромирования.

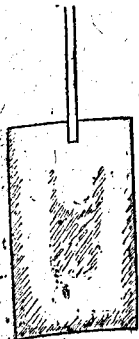


Рис. 18. Внешний вид пластины, хромированной при 29.5° .

Точка A кривых I, II является критической точкой условий хромирования, она является нижним крайним пределом условий. Изучение положения точки A весьма важно для понимания механизма осаждения хрома. Другой важной точкой, определяющей условия хромирования, является положение точки B (рис. 3). В зависимости от требований, предъявляемых к качеству осадка, точка B , выше которой получаются зеркальные осадки, может также служить нижним пределом условий D_* и температуры хромирования.

С этой точки зрения становится более понятной и обоснованной хорошо известная и очень важная диаграмма рабочих плотностей тока, дающих блестящие осадки, в статье Хэрринга и Барроуса.³ Каждая точка кривых этой диаграммы дает, собственно говоря, положение критических точек A и B тех крайних пределов D_* и температуры, внутри границ которых можно получить блестящие осадки хрома.

На рис. 4 приведена кривая катодного потенциала. В опубликованной ранее работе Н. Д. Бирюкова⁴ показано, что потенциал катода, как функции температуры хромирования, зависит не столько от изменения величины зерна хрома, сколько от скорости обратного химического окисления закиси хрома в окись. Если сравнить кривые катодного потенциала, величины зерна и значений K , то видно следующее: с повышением температуры катодный потенциал становится все менее отрицательным, что обусловлено отчасти падением перенапряжения водорода. Катодный потенциал дает резкое падение как раз при 30° , т. е. в точке излома кривой K , когда наблюдается возрастание величины зерна с 2.2μ до 6.9μ . При увеличении блеска и при понижении шероховатости поверхности катодный потенциал должен был бы возрасти, а не понизиться, как это имеет место. Повидимому, отдельные максимумы на кривой катодного потенциала связаны не с изменением средних величин зерен, а с изменением скоростей химических процессов, которые приводят к изменению концентрации $\text{Cr}_{(2)}$ и $\text{Cr}_{(3)}$ в околоскатном слое.

Определение величины K и изучение ее изменений являются достаточным физико-химическим методом обоснования теории и практики хромирования. Роль температуры, плотности тока, перемешивания электролита и, что в особенности важно, роль анионов слабых и сильных кислот, растворимость водорода в хrome могут быть изучены и обоснованы с точки зрения высказанных соображений о значении электрохимических и химических процессов при осаждении хрома.

Выводы

1. На основании ряда соображений, являющихся дальнейшим развитием теории хромирования Е. Либрейха, высказано предположение, что при катод-

ном восстановлении хромовой кислоты до металла играет большую роль соотношение скоростей двух процессов: скорости процесса чисто электрохимического восстановления CrO_3 до CrO атомарным водородом и скорости процесса обратного химического окисления раствором в околочатодном слое. Отношение скоростей этих процессов выражено количественно через отношение процентов выхода по току $\frac{\% \text{Cr(3)} \cdot 100}{\% \text{Cr}} = K$.

2. Изучено изменение величины K как функции температуры хромирования, причем найдено следующее:

а) с увеличением температуры хромирования K возрастает.

Кривая значений K дает две точки излома А и В, являющиеся характерными для данной плотности тока.

б) Точке излома А соответствует резкое изменение внешнего вида и размеров кристаллитов осадка хрома. До точки А, лежащей при 30° , осадки хрома сероматовые и величина зерна $\sim 2.2 \mu$; выше этой точки осадки блестящие и размеры зерна хрома 6.9μ .

в) В точке В блестящий хром превращается в зеркальный.

3. На основе анализа значений K дано обоснование рабочей диаграммы Херринга и Барроуса и получен ряд теоретических выводов, касающихся механизма осаждения хрома.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Sargent. Tr. Amer. El. Soc., 37, 479 (1920); E. Liebreich. Z. f. El., 27, 95, 452 (1921); R. Schneidewind. Tr. Amer. El. Soc., 53, 449, 457 (1928). — 2. Н. Д. Бирюков, С. П. Макарьева, А. А. Тимохин. Вестн. металлопром., №№ 4, 5, 8, 9, 11 (1934); Korros. u. Metallschutz, №№ 8, 9, 12 (1935). — 3. Harring a. Barrows. Res. Pap. Bur. Stand. № 846. — 4. N. D. Birjukow. Korros. u. Metallschutz, № 7, 165 (1936). — 5. В. И. Архаров. Ж. Техн. Физ., VI, вып. 10, 1777 (1936).

Поступило в Редакцию
29 января 1939 г.

L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA PRÉCIPITATION DU CHROME DES SOLUTIONS D'ACIDE CHROMIQUE

N. D. Birjukov et S. P. Makarjeva

En se basant sur des données expérimentales les auteurs ont établi que l'aspect extérieur et la structure des revêtements de chrome sont déterminés par la valeur de $K = \frac{\% \text{Cr(3)}}{\% \text{Cr}} \cdot 100$ c'est-à-dire par le rapport des vitesses des processus d'oxygénation et de réduction, ayant lieu auprès de la surface de la cathode. On a examiné la dépendance de la valeur de K et des dimensions du grain dans la précipitation électrolytique du chrome à des températures de 0° à 60° . Avec l'élévation de la température de chromuration K croît. La courbe des valeurs de K donne deux points de cassure qui sont caractéristiques pour la densité donnée du courant et la composition donnée de la solution. Aux points de cassure de la courbe correspond un changement brusque de l'aspect extérieur et des dimensions du grain du revêtement de chrome.

Sur la base de l'analyse des valeurs de K on donne des preuves à l'appui du diagramme de Harring et Barrows, et une série de conclusions théoriques ayant trait au mécanisme de la précipitation du chrome.