

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА НА ОСАЖДЕНИЕ ХРОМА

И. Д. Бирюков и И. Е. Вессловская

Технологическая лаборатория Главного управления гражданского воздушного флота в Тушине

Геринг и Барроус^[1], а также и Р. Шнейдевинд^[2] показали, что выход металлического хрома как функции плотности тока дает логарифмическую зависимость от плотности тока и следует уравнению $\% \text{Cr} = a + b \cdot \lg D$, где $\lg D$ — логарифм катодной плотности тока. Кроме того, Р. Шнейдевинд показал, что выход по току газообразного водорода с возрастанием плотности тока также убывает по закону логарифмической кривой. Далее, построив диаграмму выходов хрома и водорода, Р. Шнейдевинд нашел, что выход по току трехвалентного хрома не зависит от плотности тока.

Анализируя эти данные, а также данные работы Мюллера и Дрекслея^[3], можно прийти к выводу, что логарифмическая зависимость не вполне применима и что следовало бы ожидать иной зависимости. Результат же, полученный Шнейдевиндом, обусловлен, повидимому, недостаточной точностью полученных экспериментальных данных.

Основой для изучения кинетики катодных и анодных процессов при хромировании может служить взгляд, высказанный Е. Либрейхом^[4], что процесс осаждения хрома из раствора хромовой кислоты с добавкой серной кислоты обусловлен величиной растворимости продуктов катодного восстановления. Растворимость же зависит от концентрации добавляемой сильной кислоты, в частности от серной кислоты.

Развивая теорию Е. Либрейха^[4] в ряде работ, [5, 6, 7, 8], мы показали, что структура осадков хрома, средняя величина кристаллитов и ряд факторов электролиза тесно связаны между собой и зависят от соотношения скоростей двух процессов: с одной стороны, осаждение хрома зависит от скорости чисто электрохимического процесса восстановления окиси хрома в закись хрома (red) и с другой стороны, — от скорости чисто химического процесса обратного окисления закиси хрома хромовой кислотой в окись хрома (ox). Соотношение скоростей этих процессов может быть выражено через отношение выходов по току двух процессов: скорости накопления в растворе трехвалентного хрома и скорости осаждения хрома, выражаемых в процентах выхода по току, а именно:

$$\frac{\text{red}}{\text{ox}} - 1 = \frac{\text{met}}{\text{ox}} = \frac{\% \text{Cr}}{\% \text{Cr}_{(3)}} = \frac{1}{K}.$$

В качестве основной характеристики процессов хромирования принята величина

$$K = \frac{\% \text{Cr}_{(3)}}{\% \text{Cr}} = \frac{\text{ox}}{\text{met}}.$$

* Подробнее об этом см.: Вестн. металлург., 4, 5, 8—9, 11 (1934), а также Ж. Пр. Х., XII, 818, 856 (1939).

На основании изучения механизма процесса и данных практики можно высказать следующее предположение о зависимости величины K от плотности тока: так как выходы хрома $\% \text{Cr}$ растут с увеличением DK , а скорость окисления закиси $\% \text{Cr}_{[3]}$ не зависит от DK непосредственно, то отношение

$$\frac{\% \text{Cr}_{[3]}}{\% \text{Cr}}$$

должно уменьшаться с увеличением DK . Далее, из практики известно, что при повышении DK с некоторого момента осадки из блестящих переходят в матовые. В двух наших работах [6, 8] было установлено, что каждый раз, когда наблюдается изменение внешнего вида осадков и переход от матового к блестящим, то кривая значений K также дает резкий изгиб: блестящим осадкам хрома соответствует более крутой подъем кривой значений K .

В случае изменений плотности тока, очевидно, с повышением DK кривая значений K должна дать точку перегиба, обращенную изгибом вниз, причем более крутому спуску кривой значений K будут соответствовать более блестящие осадки, а после перегиба — матовые осадки хрома.

Данное исследование предпринято с целью детального изучения влияния плотности тока на структуру осадка хрома, а также и для дальнейшего обоснования и развития высказанных нами взглядов на механизм процессов при хромировании. В основном условия опытов те же, что были описаны ранее в опубликованных работах [5, 7].

Всего было проведено три серии опытов.

1. В I серии хром осаждался в каждом опыте в продолжение 30 мин. при различной DK , следовательно, толщина осадков была различна при каждой DK , и поэтому величина зерен могла зависеть не только от плотности тока, но и от времени хромирования.

2. В целях элиминирования влияния толщины во II серии все опыты велись различное время, но такое, чтобы осаждалось одинаковое количество хрома — около 17 мг/10 см².

ТАБЛИЦА 1

Зависимость выходов по току от плотности тока в I серии

Условия опытов: $\frac{352 \text{ г CrO}_3}{4.21 \text{ г SO}_4}$ на литр раств.; $t^\circ = 25^\circ$; $V = 160$ мл электролита; аноды из платины; катоды — полированное железо, опыты по 30 мин.

№ п/п	Плотность тока (А/дм ²)	Ан	Выход по току (%)		Остается (%)		Выход по току металлического хрома (%)	Разход тока на Cr(3) (%)	$K = \frac{\% \text{Cr}_{[3]}}{\% \text{Cr}}$	Размер зерен хрома (μ)
			O ₂	H ₂	на окисление 100 — O ₂	на общее восстановление 100 — H ₂				
1	5.0	0.190	96.8	52.5	3.2	47.5	12.05	35.5	2.94	10.20
2	6.0	0.225	97.0	51.6	3.0	48.4	14.01	34.4	2.46	9.20
3	7.0	0.260	96.3	50.3	3.7	49.7	16.42	33.3	2.03	8.7
4	7.5	0.280	96.0	49.2	4.0	50.8	21.99	28.8	1.51	2.1
5	8.0	0.300	95.3	48.3	4.7	51.7	21.45	30.3	1.42	2.7
6	8.8	0.330	94.6	47.6	5.4	52.4	23.82	28.6	1.21	1.8
7	10.0	0.375	93.0	45.8	7.0	54.2	27.56	26.6	0.97	1.5
8	11.3	0.420	93.5	46.3	6.5	53.7	27.22	26.5	0.98	1.6
9	12.5	0.470	93.5	44.5	6.5	55.5	29.49	26.0	0.88	1.4
10	13.7	0.515	94.0	44.0	6.0	56.0	34.49	21.5	0.62	1.3
11	15.0	0.563	93.0	41.0	7.0	59.0	30.47	28.5	0.94	1.5
12	17.5	0.655	92.0	42.7	8.0	57.3	32.78	24.5	0.75	1.4
13	20.0	0.750	92.5	42.3	7.5	57.7	34.16	23.5	0.69	1.2
14	30.0	1.13	91.3	41.0	8.7	59.0	36.61	22.4	0.61	1.2
15	40.0	1.50	90.5	40.8	9.5	59.2	37.87	21.3	0.56	1.4
16	50.0	2.25	96.8	42.4	3.2	57.6	40.79	16.8	0.41	1.5
17	60.0	3.00	98.5	40.8	1.5	59.2	42.20	17.0	0.40	1.4

3. В I и II сериях хромировалось железо. В III серии изучалось влияние электролитического никеля на процесс хромирования, так как представляло интерес сравнить влияние структуры основного металла железа и никеля на структуру хромовых осадков.

В табл. 1 и на рис. 1 даны результаты I серии опытов.

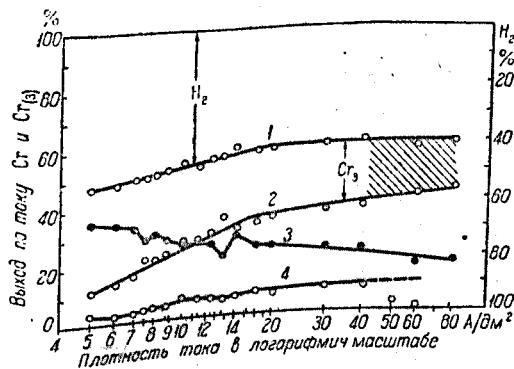


Рис. 1. Зависимость выходов по току от плотности тока (I серия).

Условия опытов: 352 г CrO_3 ; 4,21 г H_2SO_4 на 1 л раствора; $t^\circ = +25^\circ$; 160 мл электролита; аноды — Pt; катоды — полипропановое железо 7,5 см²; время хромирования 30 мин. 1 — общее восстановление — red; 2 — Cr(3) — ox; 3 — Cr(3) — ox; 4 — анодное окисление $\text{Cr(3)} \rightarrow \text{Cr(3)}$.

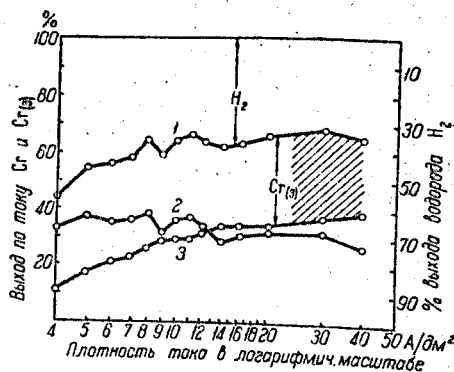


Рис. 2. Зависимость выходов по току от плотности тока (II серия).

Условия опытов: 313 г CrO_3 ; 2,98 г H_2SO_4 на 1 л раствора; $t^\circ = +25^\circ$; 200 мл электролита; аноды — Pt; катоды — полипропановое железо 7,5 см²; количество хрома во всех опытах около 17 мг. 1 — общее восстановление — red; 2 — Cr(3) — ox; 3 — хром.

Как видно по кривым, логарифмической зависимости выходов хрома и общего восстановления не наблюдается. Точно так же и при равной толщине осадков хрома, во II серии (рис. 2) не получилось логарифмической зависимости выходов от плотности тока. В III серии при хромировании никеля (раствор, тождественный с I серией) получалась приближенная логарифмическая зависимость только в интервале 5—30 А/дм². На рис. 3 приведены кривые выходов хрома для трех серий. Расхождение кривых I и II серий объясняется различием в составе электролита и разным временем хромирования. Расхождение же 1 и 3 кривых вызвано исключительно влиянием материала катода: на электролитическом никеле выходы хрома меньше. Объяснение этого факта затруднительно из-за недостатка данных для III серии.

На рис. 3 обращает на себя внимание тот факт, что, например, для I серии кривая выходов хрома дает несколько изломов, которые, как увидим, не являются результатом неточности работы или случайных ошибок. Это видно из рис. 4,

где даны две кривые: кривая значений $K = \frac{\sigma_0 \text{Cr(3)}}{\sigma_0 \text{Cr}}$, которая характеризует, как

говорилось, отношение скоростей двух процессов, и кривая средних размеров зерен, выраженных в микронах. Средняя величина зерен была найдена статистическим способом путем подсчета числа зерен, которое приходится на единицу длины микрофотографии ($\times 530$). Обе кривые дают удовлетворительное совпадение. В них следует различать два участка: участок резкого падения кривых от A до B и почти горизонтальный ход кривых от B до C. На участке AB осадки хрома блестящие. Начиная с точки B, с плотности тока в 7,5 А/дм², получают серо-матовые, опалесцирующие осадки.*

Осадки хрома, полученного при малых DK, состоят из двух типов осадков — блестящего хрома, соответствующего качеству поверхности полированного железа, и матового хрома, который в виде пишичек расположен по всему

* Микрофотографии не приводятся, так как они ничего нового не дают. См. микрофотографии в № 6 этого журнала за 1939 г., стр. 818, 856.

фону. С повышением DK число шипечек растет, постепенно заполняет всю блестящую поверхность хрома и при этом средние размеры зерен становятся все меньше и меньше. Совершенно аналогичное изменение внешнего вида осадков хрома имело место для II и III серии по никелю. Только в III серии все изменения наступали позднее, при большей плотности тока.

На рис. 4 выступает также и еще одно весьма важное обстоятельство, заключающееся в том, что на кривой K и кривой размеров зерен имеются отдельные, меньшие изломы, совпадающие друг с другом.

Это соответствие хода кривых и в основном направлении и в мелких деталях говорит в пользу правильного понимания механизма хромирования, что явилось результатом дальнейшего развития теории Либрейха.

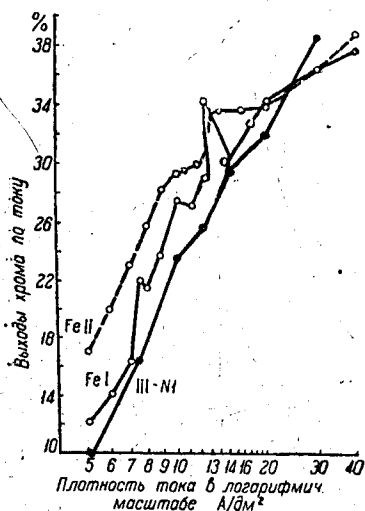


Рис. 3. Зависимость выходов металлического хрома по току от плотности тока и материала катода.

I — время хромирования железа 30 мин. (постоянное); II — толщина хрома на железе постоянная и равная 16 μ ; III — время хромирования никеля 30 мин. (постоянное).

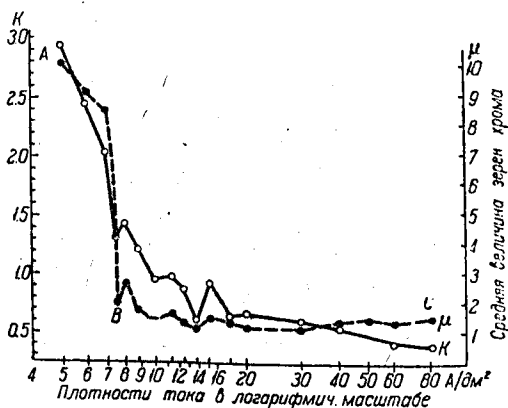


Рис. 4. Изменение величины $K = \frac{\% Cr_{(3)}}{\% Cr_{металл}}$ и средних размеров зерен хрома в зависимости от плотности тока (I серия, Fe).

Наличие мелких изгибов на кривых рис. 4 вызвало некоторые сомнения в их надежности и казалось, что они случайны, или связаны с тем обстоятельством, что количество хрома в каждом опыте было различно. Поэтому была проделана II серия опытов, где количество хрома было около 16—17 мг/10 см.²

Результаты II серии даны на рис. 5, где приведены кривые катодного потенциала (E_K) и напряжения на клеммах (V) в вольтах. В этой серии картина зерен хорошо соответствуют друг другу и дают изгибы почти при тех же значениях DK , что и в I серии.

На рис. 5 особо следует отметить следующее: кривая катодного потенциала дает несколько мелких характерных изгибов, минимумов, которые совпадают с минимумами кривой значений K и кривой размеров зерен. Следовательно, при повышении плотности тока при хромировании не всегда наблюдается пропорциональное повышение катодного потенциала по логарифмической кривой. В некоторых случаях при некоторых плотностях тока, например при 6.0, 8.8 и 13.7 А/дм², на катоде получается хром с ненормально малыми размерами зерен, и в этих случаях катодный потенциал дает минимум. Если бы этот факт был связан с перенапряжением водорода, то тогда можно было бы истолковать это обстоятельство следующим образом: поскольку катодный потенциал осаждения металла связан и зависит от перенапряжения водорода, а последнее ниже на поверхностях с более тонкой, мелкозернистой структурой, — естественно и

логично было бы заключить, что чем меньше зерно хрома, тем меньше перенапряжение водорода и тем менее отрицателен должен быть катодный потенциал.

Однако это объяснение с трудом приложимо в данном случае, потому что все же общему понижению размеров зерен хрома соответствует общее повышение катодного потенциала. И только в трех точках катодный потенциал дает минимум, совпадающий с минимумами на кривой размеров зерен. Дать исчерпывающие объяснения, почему только в этих трех точках наблюдается зависимость катодного потенциала от величины зерна хрома, пока не представляется возможным.

Аналогичная картина получается и при хромировании электролитического никеля, что видно на рис. 6, где также приведены кривые K и размеров зерен.

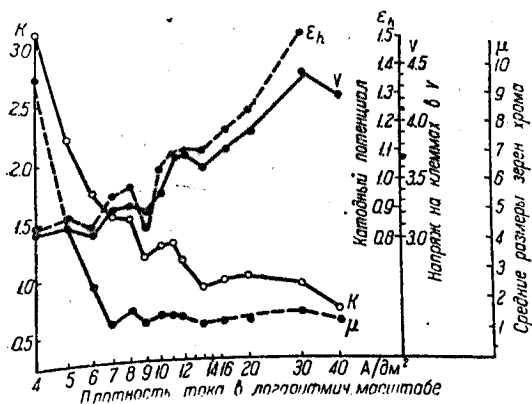


Рис. 5. Изменение величины K и средних размеров зерен хрома в зависимости от плотности тока (II серия, Fe).

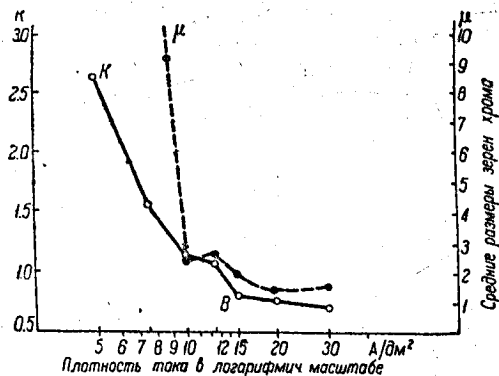


Рис. 6. Изменение величины K и средних размеров зерен хрома в зависимости от плотности тока (III серия, Ni).

Отметим, что на изолированном никеле зерна хрома получаются приблизительно вдвое крупнее и что точка перегиба, точка B перехода блестящего хрома в матовый, лежит не при 7 А/дм², как для железа в I и II сериях, а при 12–13 А/дм². Роль основного материала — электролитического никеля — заключается в том, что он обуславливает рост зерен хрома до большего размера. Изменение внешнего вида осадков хрома на железе во II серии и на никеле в III серии совершенно аналогично I серии и поэтому микрофотографии опускаются.

На основании этих результатов можно сделать ряд выводов, касающихся теории и механизма осаждения хрома.

Ранее было уже показано, что величина K характеризует течение процессов при хромировании [7]. В частности было установлено, что если длительное время прорабатывать током электролит, то наблюдающиеся резкие изменения кривой напряжения на клеммах связаны с изменением величины K . Далее, в работе по исследованию влияния температуры [6] и концентрации серной кислоты [8] также было установлено, что изменению внешнего вида осадка и переходу от блестящего к матовому и обратно всегда сопутствует резкое изменение значения K .

В данном исследовании влияния плотности тока еще раз дается доказательство тесной зависимости структуры и внешнего вида осадков хрома от величины K , т. е. от соотношения скоростей процессов электролитического восстановления и химического окисления закиси в окись. Следует еще раз подчеркнуть, что не только общий уровень изменения K , но и мелкие колебания значений K соответствуют изменениям в структуре осадка хрома. Тем самым подтверждается правильность и достаточная обоснованность тех теоретических соображений, которые были положены в основу объяснения механизма осаждения хрома.

Хорошее соответствие кривых значений K и размеров зерен хрома указывает, что не наблюдается логарифмической зависимости выходов по току металлического хрома как функции плотности тока. Отсюда следует, что к процессам хромирования нельзя прилагать без коррективов те взгляды и соображения, которые касаются вообще вопроса о перенапряжении водорода на катодно осаждаемых металлах.

Выводы

1. Исследовано влияние плотности тока при хромировании на структуру осадков в связи с изменением значений $K = \frac{\% Cr_{(3)}}{\% Cr}$, причем найдено, что не наблюдается логарифмической зависимости выходов металлического хрома от плотности тока.

2. Были проведены опыты хромирования полированного железа при плотности тока от 4 до 60 А/дм² двумя методами: в I серии опыты велись по 30 мин., во II серии опытов хром осаждался постоянной толщиной. Обе серии дали сходный результат, заключающийся в следующем: от 3 до 7 А/дм² получаются блестящие осадки хрома, выше 7 А/дм² получаются матовые осадки. Изменению внешнего вида и структуры осадков хрома следует изменение значений K . При этом, при 7 А/дм² наблюдается точка перегиба кривой значений K и кривой средних размеров зерен хрома, уменьшающихся с увеличением плотности тока.

3. На блестящем электролитическом никеле наблюдается тоже соответственное изменение значений K и размеров зерен, но только и K и размеры зерен приблизительно вдвое больше, чем для хрома, осаждаемого на железе в I и II сериях. При этом точка перегиба кривых значений K и размеров зерен лежит при большей $DK = 12-13$ А/дм².

4. Потенциал катода при хромировании с DK от 7 до 80 А/дм² изменяется в общем уровне по приближенной логарифмической кривой, но с некоторыми неправильностями, а именно: в тех опытах, где получается при данной плотности тока минимум на кривой размеров зерен и на кривой значений K , наблюдается соответственный минимум и катодного потенциала. Это указывает на зависимость потенциала от скоростей катодных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] H. Haring a. W. Barrows. Res. Pap. Bur. Stand., N 346. — [2] R. Schneider. Wind. Comm. Chrom. Plat. Circ. Ser., N 8, 32 (1930). — [3] E. Müller u. Drechsel. Z. Electroch., 40, 707 (1934). — [4] E. Liebreich. Z. Elektroch., 27, 94, 452 (1921); 29, 208 (1923); 33, 69 (1927); 40, 78 (1934). — [5] Н. Д. Бирюков и С. П. Макарьева. Корроз. и Metallsch., №№ 8, 9, 12 (1935). — [6] С. П. Макарьева и Н. Д. Бирюков. Ж. Пр. Хим., VII, 818 (1939). — [7] Н. Д. Бирюков, С. П. Макарьева и А. А. Тимохин. Вестн. металлопром., №№ 4, 5, 8—9, 11 (1934). — [8] Н. Д. Бирюков и Г. И. Мелехов. Ж. Пр. Х., 6, 856 (1939). —

Поступило в Редакцию
13 апреля 1940 г.

INFLUENCE DE LA DENSITÉ DE COURANT SUR LA FORMATION DU DÉPÔT DE CHROME

N. Birjukov et I. Veselovskaja

1. On a étudié l'influence de la densité de courant au cours de la chromation sur la structure des dépôts dans ses relations avec le changement de valeur du rapport $\frac{p. c. de chrome déposé}{p. c. de chrome total}$ désigné par K ; on n'a pas observé que la dépen-

dance des rendements en chrome métallique de la densité de courant présentant un caractère logarithmique.

2. On a effectué des expériences de chromation de fer poli pour une densité de courant variant de 4 à 60 A/dm² par deux méthodes: dans la première série les expériences étaient limitées à une durée de 30 min., dans la seconde série on obtenait des dépôts de chrome d'une épaisseur constante. Les deux séries ont donné des résultats similaires se caractérisant comme suit: pour des densités allant de 3 à 7 A/dm² on obtient des dépôts de chrome brillants, à partir de 7 A/dm² ces dépôts deviennent mats. Le changement d'aspect extérieur et de structure des dépôts de chrome dépend de la variation des valeurs de K . Au cours des expériences on observe près de 7 A/dm² un point d'inflexion de la courbe des valeurs de K et de la courbe des dimensions moyennes des grains de chrome qui décroissent avec l'augmentation de la densité de courant.

3. Sur le nickel électrolytique brillant on observe également une variation correspondante des valeurs de K et des dimensions des grains, à cette différence près que les valeurs de K aussi bien que de la grosseur des grains sont à peu près doubles de celles du chrome qui se dépose sur le fer dans les deux séries d'expériences. De plus, le point d'inflexion des courbes des valeurs de K et des grosseurs de grains est situé vers une densité de courant plus grande, savoir 12—13 A/dm².

4. A la chromation avec des densités de courant allant de 7. à 80 A/dm² le potentiel varie d'une façon générale suivant la courbe logarithmique, mais avec quelques écarts; notamment, dans les expériences où l'on obtient pour une densité de courant donnée un minimum sur la courbe des grosseurs de grains ainsi que sur celle des valeurs de K , l'on observe également un minimum correspondant du potentiel cathodique. Ceci signale l'existence d'un rapport de dépendance rattachant la valeur du potentiel aux vitesses des processus cathodiques.