

УДК 621.357.7

**ОСОБЕННОСТИ ХРОМИРОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ
НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ТРЁХВАЛЕНТНОГО ХРОМА С ПРИМЕНЕНИЕМ
НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

© 2012 Р.К. Салахова, В.В. Семёнычев

Ульяновский научно-технологический центр
Всероссийского института авиационных материалов

Поступила в редакцию 02.11.2012

Спектрофотометрическим методом изучен ионный состав и проведён седиментационный анализ оксалатно-сульфатного электролита хромирования, содержащего наноразмерные частицы оксида циркония. Методом математического планирования экспериментов оптимизирован состав электролита и режимы осаждения «трёхвалентных» хромовых покрытий, рассчитаны уравнения регрессии зависимости микротвердости и скорости осаждения покрытий Cr(III) от технологических параметров процесса.

Ключевые слова: оксалатно-сульфатный электролит, «трёхвалентное» хромирование, наноразмерные частицы оксида циркония.

Для решения актуальной на сегодняшний день проблемы охраны окружающей среды проводятся исследования с одной стороны по усовершенствованию и уменьшению экологической нагрузки процессов хромирования на основе хромовой кислоты, с другой – разработка эффективных и малотоксичных процессов на основе соединений Cr(III), как альтернатива классическому хромированию в шестивалентных электролитах. Анализ многочисленных публикаций и патентов в области «трёхвалентного» хромирования показал, что исследователи используют в основном сульфатные электролиты с различными комплексообразователями, как наиболее устойчивые в широком диапазоне pH.

В ВИАМ разработана технология «трёхвалентного» хромирования в оксалатно-сульфатном электролите с применением наноразмерных частиц оксида циркония дисперсностью (35-40) нм и удельной площадью поверхности (32-37 м²/г). В качестве комплексообразующего вещества выбрана натриевая соль щавелевой кислоты, оксалат-ионы которой являются сильными лигандами, обеспечивающими образование стабильных аквакомплексных соединений Cr(III). Электролиз ведётся без разделения анодного и катодного пространств с использованием платинированных титановых анодов. Технология хромирования в электролитах на основе солей трёхвалентного хрома разработана применительно к конструкционной стали 30ХГСА.

Салахова Розалия Кабировна, кандидат технических наук, начальник сектора. E-mail: lab2viam@mail.ru
Семёнычев Валентин Владимирович, кандидат технических наук, начальник лаборатории. E-mail: lab2viam@mail.ru

Особенность осаждения хромовых покрытий в трёхвалентных электролитах определяется главным образом сложной химией соединений Cr³⁺ и склонностью к самопроизвольному изменению модификационного состава электролита с изменением окраски раствора. Из литературных источников, посвященных систематическому исследованию физико-химических свойств сульфатных растворов [1, 2] известно, что осаждение хрома в трёхвалентных электролитах возможно только из зелёного сульфата хрома (модификация ЗСХ) при накоплении в нем ионов хрома низкой степени валентности (Cr²⁺, Cr⁺). С этой целью свежеприготовленные электролиты подвергали термостатированию при температуре 92-95 °С в течение 60 мин с последующей электрохимической проработкой при катодной плотности тока 5 ± 4 А/дм², Q = 24 ± 18 А·ч/л, температуре 40-45 °С и получали устойчивую равновесную зелёную модификацию электролита хромирования.

Опытным путём установлено, что в процессе электролиза и при хранении («старении») оксалатно-сульфатный электролит хромирования изменяет свой цвет, что свидетельствует о протекании модификационных превращений. На рис. 1 представлены спектры пропускания рабочего оксалатно-сульфатного электролита (зелёная модификация) и после выдержки его при комнатной температуре в течение 10 суток (фиолетовая модификация) при разбавлении 1:10. Из рисунка видно, что наблюдается смещение максимумов поглощения в УФ-область (гипсохромный сдвиг) на 25-30 нм, отсюда название этой модификации «фиолетовая». Название условное, т.к. визуаль-

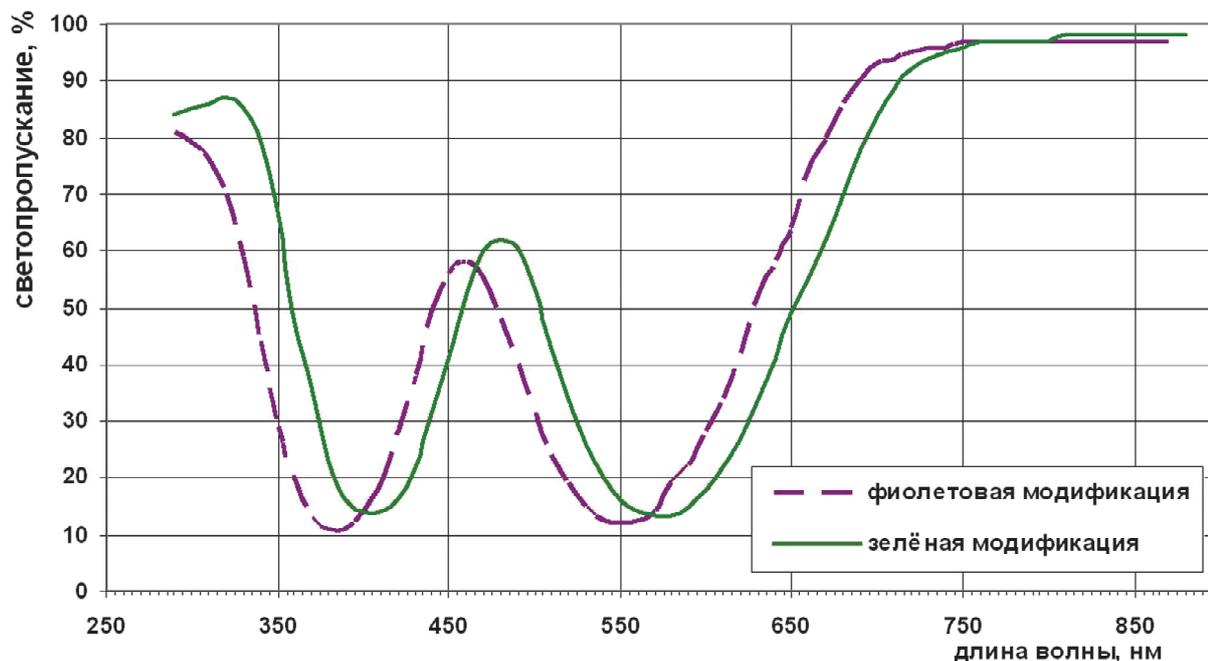


Рис. 1. Светопропускание оксалатно-сульфатного электролита различной модификации

но оценить изменение цвета электролита очень сложно. Из фиолетовой модификации, где хром находится в основном в виде комплексных соединений анионной формы, высадить хром практически невозможно [1], однако как показали результаты фотометрии, термостатирование электролита по вышеуказанной схеме приводит к обратному переходу фиолетовой модификации в устойчивую зелёную, осаждение из которой даёт положительные результаты.

Из вышеизложенного следует, что фотометрические исследования оксалатно-сульфатного электролита представляют не только теоретический, но и практический интерес, заключающийся в использовании фотометрического контроля при регенерации отработанных и «составных» электролитов.

Результаты проведённых исследований по седиментационной устойчивости ZrO_2 в электролите-суспензии и в воде в зависимости от времени выдержки системы и способа приготовления эмульсии нанопорошка (механическое перемешивание и ультразвуковое диспергирование) представлены на рис. 2.

Сравнительный анализ кривых светопропускания электролита-суспензии и суспензии наночастиц в воде показывает, что скорость седиментации наночастиц оксидов металлов в электролите значительно выше, несмотря на то, что оксалатно-сульфатный электролит хромирования имеет большую вязкость и плотность ($\rho = 1,24$) по сравнению с водой. Этот факт можно объяснить тем, что на развитой поверхности наночастиц адсорбируются имеющиеся в электролите комплексные катионы хро-

ма, что приводит к заметному увеличению светопропускания в результате их седиментации.

На основании этого был сделан вывод о том, что наноразмерные частицы оксида циркония обладают адсорбционной способностью. Установлено, что ультразвуковая обработка в значительной степени активизирует поверхность наночастиц и соответственно повышает их свойства, как адсорбента. Имеющиеся в электролите комплексные ионы хрома и многочисленные «посторонние ионы» абсорбируются на поверхности наночастиц с образованием двойного электрического слоя.

Таким образом, наночастицы оксидов металлов выступают в роли средств доставки ионов хрома к покрываемой поверхности и оказывают влияние на кинетику переходных процессов на границе катод-электролит [3].

Оптимизацию состава оксалатно-сульфатного электролита и его корректировку проводили по основным расходным компонентам и наночастицам двуокиси циркония. Рабочие диапазоны концентраций составили: $Cr(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ – 150-250 г/л; $Na_2C_2O_4$ – 20-30 г/л; ZrO_2 – 5-10 г/л.

Методом математического планирования эксперимента выбраны оптимальные токовые и температурные режимы технологического процесса «трёхвалентного» хромирования и определены интервалы pH оксалатно-сульфатного электролита. Получены уравнения регрессии, описывающие зависимость скорости осаждения (Y_1) и микротвёрдости (Y_2) покрытия Cr (III) от плотности тока (X_1 , А/дм²), температуры (X_2 , °С) и pH (X_3) электролита.

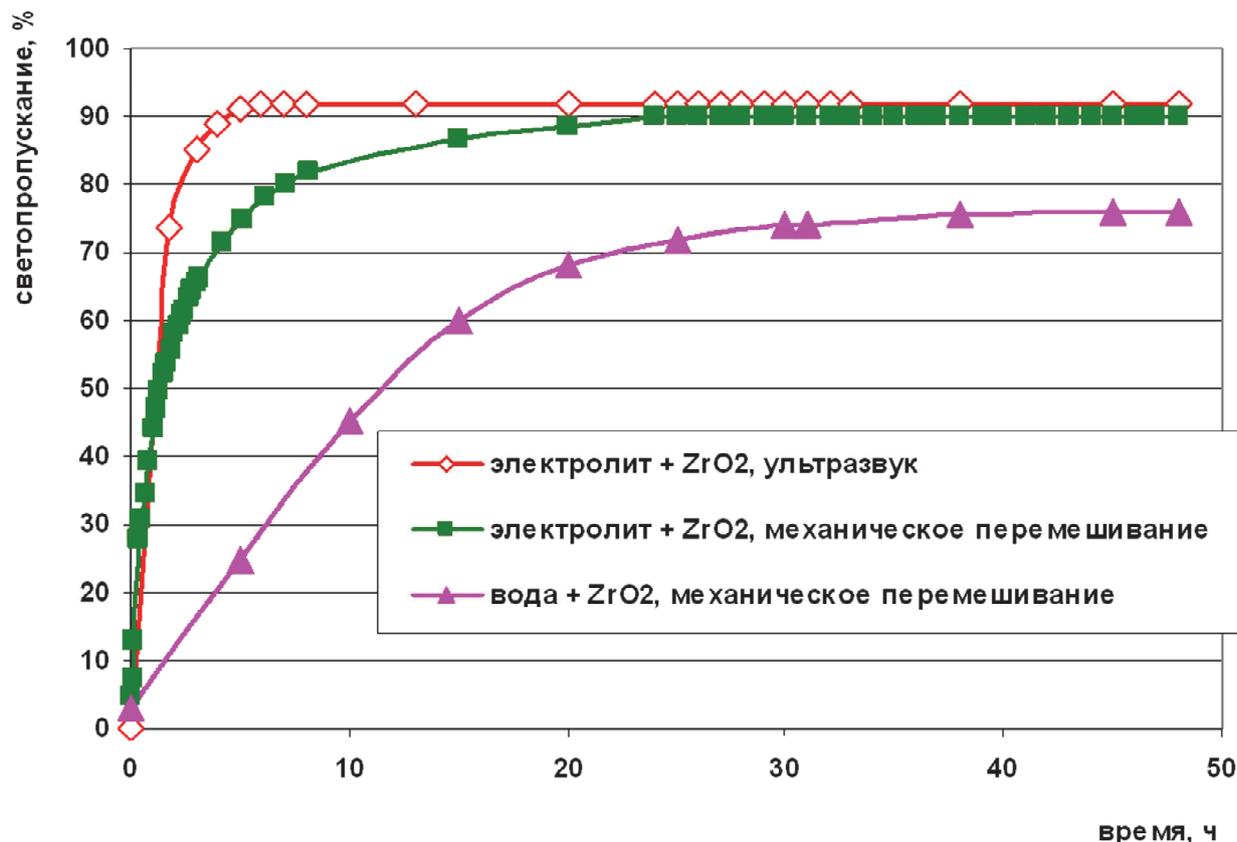


Рис. 2. Зависимость светопропускания суспензий воды и электролита хромирования от времени и способа обработки нанопорошка

$$Y_1 = 1,74 + 0,23X_1 + 0,02X_2 - 0,03X_3 - 0,04X_1X_2 - 0,06X_1X_3 - 0,04X_2X_3;$$

$$Y_2 = 10177 + 1815X_1 - 650X_2 - 540X_3 - 312,5X_1X_2 + 237,5X_1X_3 + 237,5X_2X_3$$

Полученные значения коэффициентов регрессии в уравнениях (1) и (2) свидетельствуют о том, что решающим технологическим фактором, определяющим значения скорости осаждения и микротвёрдости покрытий Cr(III) является плотность тока, при этом относительная ошибка расчётных и экспериментальных значений скорости осаждения не превышает 3,4 %, а микротвёрдости 2,2 % (табл. 1).

Эти исследования позволили разработать технологический процесс, обеспечивающий получение покрытий Cr(III) с заданным уровнем свойств.

На рис. 3 представлена зависимость выхода хрома по току (ВТ) от плотности тока при хро-

мировании в оксалатно-сульфатном и в стандартном электролитах. Установлено, что выход хрома по току для оксалатно-сульфатного («трёхвалентного») электролита достигает величины 38 %, что в 2,5 раза выше, чем для стандартного электролита, а скорость осаждения трёхвалентного хрома в 2,7 раза превышает скорость осаждения стандартного покрытия (рис. 4). Это объясняется тем, что ступенчатое восстановление хрома из анионов хромовой кислоты протекает с существенно меньшим перенапряжением выделения водорода, чем разряд хрома из ионов катионной формы в «трёхвалентных» электролитах хромирования.

В результате проведённых исследований разработана технология хромирования конструкционной стали 30ХГСА в оксалатно-сульфатном электролите, содержащем наноразмерные частицы двуокиси циркония, обеспечивающая снижение класса экологической опасности процес-

Таблица 1. Экспериментальные и расчётные значения функций отклика

X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁		Относительная ошибка, %	Y ₂		Относительная ошибка, %
			Y ₁ экс.	Y ₁ расч.		Y ₂ экс.	Y ₂ расч.	
30	35	1,2	0,8	0,82	2,4	10700	10739	0,36
40	40	1,5	1,8	1,74	3,4	9950	10176	2,23
50	45	1,8	1,25	1,26	0,8	12000	11989	0,09

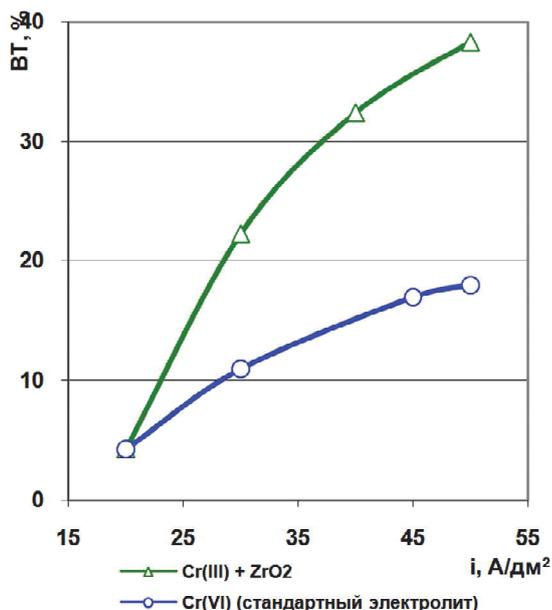


Рис. 3. Зависимость выхода хрома по току от плотности тока

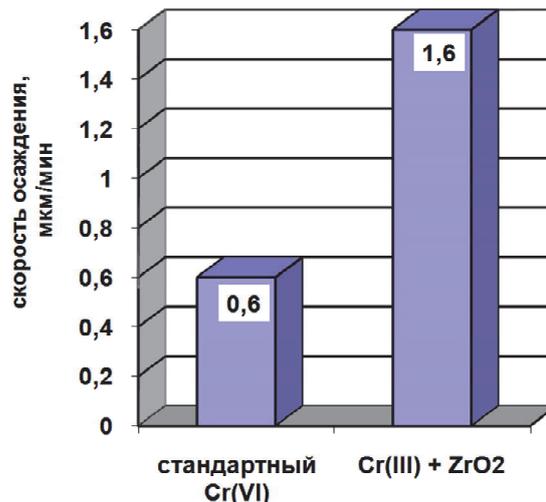


Рис. 4. Скорость осаждения хромовых покрытий

са с 1-го на 2-ой и сокращение себестоимости покрытия за счёт снижения температурных и токовых режимов электролиза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фаличева А.И. Исследование процесса хромирования из электролитов, содержащих соединения хрома (III) и хрома (VI). Автореф. дисс. ...докт. хим. наук.

Свердловск, 1971. С. 71.

2. Фаличева А.И., Бурдыкина Р.И. Электроосаждение хромовых покрытий из электролитов, содержащих соединения трёхвалентного хрома // Гальванотехника и обработка поверхности. 1997, Т.5. №1. С.15.
3. Салахова Р.К. Исследование закономерностей осаждения и свойств «трёхвалентных» гальванических хромовых покрытий, сформированных в присутствии наноразмерных частиц оксидов алюминия и циркония. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. М., 2010. С. 11.

FEATURES CHROME PLATED ELECTROLYTES BASED COMPOUNDS IS TRIVALENT CHROMIUM USING PARTICLE MEASURING NANO-SIZED ZIRCONIUM OXIDE

© 2012 R.K. Salakhova, V.V. Semionychev

Ulyanovsk Science and Technology Center of the All-Russia Institute of Aviation Materials

Spectrophotometrically studied the ionic composition and carried out sedimentation analysis of sulfate-oxalate chromium electrolyte containing nano-sized particles of zirconium oxide. The method of mathematical planning of experiments to optimize the composition of the electrolyte and deposition regimes "trivalent" chromium coatings were calculated regression equation relating the microhardness of coatings and the deposition rate of Cr (III) of process parameters.

Key words: oxalate-sulfate electrolyte, "trivalent" chromium, zirconium oxide nanoparticles.