

УДК 621.357.7

Р.К. Салахова¹, А.Б. Тихообразов¹**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСАЛАТНО-СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ХРОМИРОВАНИЯ, СОДЕРЖАЩЕГО НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-31-39

Исследованы физико-химические свойства оксалатно-сульфатного электролита хромирования как наиболее стабильного и эффективного из известных электролитов на основе соединений трехвалентного хрома. Методом адсорбционной спектроскопии изучен ионный состав окрашенных растворов сульфата хрома и модификационные превращения комплексных соединений Cr(III). Представлены результаты седиментационного анализа электролита, содержащего наноразмерные частицы оксидов металлов. С помощью кондуктометра типа КРАБ-Д №0647 исследована зависимость удельной электропроводности (УЭП) электролита и влияние содержащихся в нем наночастиц Al_2O_3 на величину УЭП.

Ключевые слова: оксалатно-сульфатный электролит, хромирование, наноразмерные частицы, светопропускание, седиментационная устойчивость, удельная электропроводность.

This work is devoted to research of physical & chemical properties of oxalate-sulphate chromium plating electrolyte as the most stable and efficient among the known electrolytes based on trivalent chromium compounds. By the method of absorption spectroscopy the ionic composition of colored solutions chromium sulfate & modification conversion of Cr(III) complex compounds is investigated. We present the results of sedimentation analysis of electrolyte containing nanoparticles of metal oxides. Specific electrical conductivity (SEC) of electrolyte & effect of Al_2O_3 nanoparticles in electrolyte on the value of SEC is investigated by conductivity meter KRAB-D №0647.

Keywords: oxalate-sulfate electrolyte, chromium plating, nanoparticles, light transmission, sedimentation stability, specific electrical conductivity.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Развитие и создание конструктивных и функциональных материалов с принципиально улучшенным комплексом свойств, энергоэффективных и ресурсосберегающих технологий их переработки являются ключевым направлением для технологического прорыва во всех отраслях машиностроения [1, 2]. Решение проблемы надежности и долговечности машин и механизмов, экономного расходования материалов, энергии и трудовых ресурсов неразрывно связано с обеспечением эффективной защиты поверхностей деталей и конструкций от коррозии и изнашивания [3]. Среди разнообразных методов решения этой задачи особое место занимают электрохимические способы упрочнения и защиты поверхности деталей, в частности технологические процессы осаждения функциональных гальванических покрытий. Наиболее распространенными в авиастроении являются лакокрасочные, гальванические, ионно-плазменные, керамические и твердые антифрикционные покрытия [4]. Разработка перспективных экологически безопасных электролитических покрытий – одна из основных комплексных про-

блем, сформулированных во ФГУП «ВИАМ» в рамках приоритетных стратегических направлений развития материалов и технологий [5].

Несмотря на то что история электрохимического хромирования насчитывает полтора века, этот процесс и по сей день остается самым распространенным и востребованным в гальванотехнике. Это обусловлено уникальными, присущими только хромовому покрытию свойствами – высокой твердостью, повышенному сопротивлению износу, химической стойкости, гидрофобности и жароустойчивости [6, 7].

Повсеместное применение хромового покрытия в ответственных деталях гидро- и пневмоагрегатов (штоков, цилиндров и т. д.), работающих при повышенных давлениях рабочих гидрожидкостей и в узлах трения скольжения, обеспечивает повышение ресурса деталей и конкурентоспособности современной авиатехники.

Вместе с тем известно, что традиционное хромирование на основе хромовой кислоты относится к экологически опасному гальваническому производству первого класса. Во второй половине прошлого века, когда особенно остро встал

вопрос защиты окружающей среды и экологическая проблема приняла общемировое значение, начались интенсивные поиски технологии, альтернативной классическому хромированию в опасных для здоровья шестивалентных электролитах [8–10]. Актуальность проблемы и перспективность разработки способов замены хромовых покрытий обусловлены требованиями директивы Евросоюза (RoHS), ограничивающей использование токсичных канцерогенных соединений шестивалентного хрома [11].

Малотоксичные электролиты на основе низковалентных соединений хрома можно условно классифицировать по виду используемых солей хрома, по природе лиганда и по техническому выполнению процесса хромирования (с разделением анодного и катодного пространства и без разделения) [12]. На протяжении нескольких десятилетий разработано большое количество различных по составу трехвалентных электролитов. Однако многие из этих работ носили поисковый характер [13–15], полученные авторами результаты были противоречивы и трудновоспроизводимы. В конечном итоге, опираясь на практические результаты научных изысканий в области «трехвалентного» хромирования, ученые-электрохимики однозначно отдают предпочтение оксалатно-сульфатным электролитам хромирования, у истоков разработки которых стояла группа специалистов ИФХиЭ РАН под руководством Ю.М. Полукарова [16–18]. Сотрудники ФГУП «ВИАМ» являются разработчиками технологии хромирования в электролите на основе солей трехвалентного хрома в присутствии наноразмерных частиц оксидов металлов, позволяющей получать конкурентоспособные хромовые покрытия толщиной до 40 мкм на конструкционных сталях [19–22].

Исходя из вышеизложенного, объектом исследования выбран оксалатно-сульфатный электролит хромирования, содержащий наноразмерные частицы оксидов металлов, а целью данной работы является комплексное изучение его физико-химических свойств.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.2. «Шликерные, газодинамические и комбинированные покрытия для деталей из углеродистых сталей, в том числе высокопрочных» [1, 5].

Материалы и методы

В качестве базового электролита выбран оксалатно-сульфатный электролит хромирования. Из названия электролита понятно, что основными расходными компонентами, требующими корректировки, являются сульфат хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (эффективный комплексообразователь). В состав данного электролита также входят: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – буферная добавка; Na_2SO_4 – добавка, повышающая электропроводность; NaF – реагент, повышающий выход хрома по току и расширяющий интервал рабочих температур процесса хромирования [23, 24].

В электролит на основе солей трехвалентного хрома добавляли модифицирующие добавки в виде наноразмерных частиц оксидов алюминия или циркония в количестве 1–15 г/л. Для приготовления кластерного оксалатно-сульфатного электролита хромирования использовали химические реактивы марки ч.д.а или х.ч. Следует пояснить, что кластерными авторами называют электролиты, содержащие в своем составе наночастицы, адсорбирующие на своей поверхности ионы осаждаемого металла и выполняющие роль транспортного средства по их переносу в прикатодную область. Наночастица с адсорбированными ионами в виде коллоидной мицеллы по принятой авторами терминологии – кластерная частица [25, 26].

В табл. 1 представлены характеристики использованных наноразмерных частиц оксидов алюминия и циркония, полученные плазмохимическим синтезом.

На фотометре КФК-3-01-«ЗОМЗ» проводили исследования интенсивности светопропускания оксалатно-сульфатных электролитов с добавками наноразмерных частиц Al_2O_3 или ZrO_2 , а также водных растворов отдельных компонентов электролита в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра ($\lambda=350\text{--}900$ нм). Раствором сравнения служила дистиллированная вода, оптическое пропускание которой принимали за 100%. Все измерения проводили при комнатной температуре. Коэффициент светопропускания измеряли с шагом 5 нм. Применяемый фотометр позволяет измерять интенсивность светопропускания (поглощения) с точностью до $\pm 0,5\%$. Для снятия спектрограмм (электронных спектров) также использовали спектрофотометр Specord-M40,

Таблица 1

Характеристики наноразмерных частиц Al_2O_3 и ZrO_2

Вид нанопорошка	Форма частиц	Размер частиц, нм	Среднее значение дисперсности, нм	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Насыпная плотность, $\text{кг}/\text{дм}^3$	Химический состав основных веществ, %
Al_2O_3	Сферическая	5,0–100,0	40,0	32,0	0,23–0,35	>99,0
ZrO_2			35,0	37,0		

который позволяет подавать монохроматический световой луч с длиной волн электромагнитного излучения от 200 до 1000 нм.

Седиментационный анализ наночастиц Al_2O_3 или ZrO_2 в оксалатно-сульфатном электролите хромирования проводили путем регистрации на торсионных весах ВТ-500 (цена деления 1 мг) массы осадка, накапливающегося на платформе-чашечке при оседании нанопорошка, который первоначально равномерно распределен (механическое перемешивание) в объеме электролита по всей высоте цилиндра.

Седиментационную устойчивость частиц (скорость оседания) определяли на фотометре фотоэлектрическом КФК-3-01-«ЗОМЗ» путем измерения коэффициента светопропускания в электролитах-суспензиях (с добавками наноразмерных частиц оксидов алюминия и циркония), отличающихся способом приготовления второй фазы:

– суспензию нанопорошка (Al_2O_3 или ZrO_2) готовили механическим перемешиванием в небольшой порции электролита;

– водную эмульсию нанопорошка (Al_2O_3 или ZrO_2) готовили путем ультразвукового диспергирования (обработка смеси нанопорошка в дистиллированной воде ультразвуком в ванне УЗВ-4/150А в течение 10 ± 5 мин).

В качестве раствора сравнения (холостая проба) при седиментационных исследованиях использовали электролит хромирования без добавок наночастиц. Интенсивность светопропускания в контрольном растворе принимали за 100%.

Контроль pH электролита хромирования проводили иономером И-160 с погрешностью измерения 0,02. Плотность электролита измеряли стеклянным ареометром АОН-1 (ГОСТ 18481–81).

Измерения удельной электропроводности (УЭП) оксалатно-сульфатного электролита проводили с помощью кондуктометра радиочастотного бесконтактного типа КРАБ-Д №0647. Погрешность показаний прибора, проверенная на стандартном растворе хлористого калия в соответствии с ГОСТ 22171, составила 6%. Исследуемый температурный интервал электролита выбирали исходя из рабочих диапазонов электрохимического процесса осаждения покрытий, а за величину УЭП принимали среднее значение измеренной УЭП, полученной в режиме «нагрев–охлаждение».

Результаты и обсуждение

Трудности осуществления хромирования в электролите, содержащем сернокислые соли хрома, обусловлены сложной химической природой и разнообразием лабильных (неустойчивых) комплексных соединений трехвалентного хрома. Известно, что в процессе хромирования и хранения трехвалентные электролиты склонны к самопроизвольному изменению модификационного состава с изменением окраски раствора [27, 28], поэтому в целях стабилизации процесса хромирования чрезвычайно важно изучить ионный состав электролита, определяющийся в основном физико-химическими свойствами окрашенных растворов сульфата хрома, которые были исследованы спектрофотометрическим методом.

В табл. 2 представлены основные показатели свежеприготовленного оксалатно-сульфатного электролита хромирования, содержащего наночастицы.

Исследование спектров поглощения растворов на основе сульфата хрома $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$

Кристаллогидраты сульфата хрома $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$, используемые в качестве основного расходного компонента при «трехвалентном» хромировании, представляют собой зеленую модификацию сульфата хрома (ЗСХ), образующую при растворении в воде прозрачные растворы ярко-зеленого цвета. Наличие в водном растворе окрашенных соединений позволяет изучать его ионный состав методом абсорбционной спектроскопии, в частности фотометрическим методом. Цель данных фотометрических исследований – контроль изменения ионного состава электролита, так как спектрофотометрические измерения растворов позволяют установить наличие или отсутствие превращений в изучаемой системе. При этом изменение характера спектров светопропускания при добавлении в раствор сульфата хрома компонентов электролита оценивали относительно спектрограммы $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$. Все спектры были сняты в разбавленных растворах сульфата хрома (при разбавлении 1:10), так как концентрированные растворы $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ (0,5 моль/л) в видимой области спектра (400–650 нм) дают нулевое светопропускание (рис. 1).

Таблица 2

Основные показатели кластерного оксалатно-сульфатного электролита хромирования

Химический состав	Цвет электролита при составлении	Плотность, г/см ³	pH
На основе соединений трехвалентного хрома (сульфат хрома)	Темно-зеленый	1,24	1,2–1,8

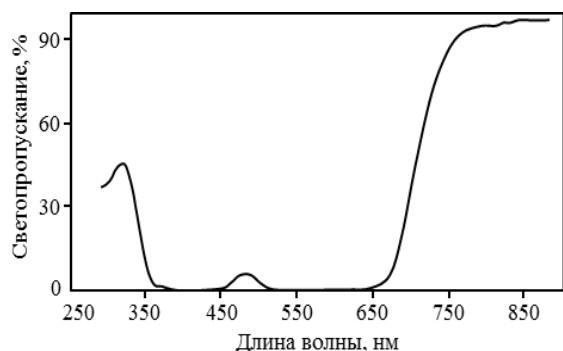


Рис. 1. Спектр пропускания концентрированного раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

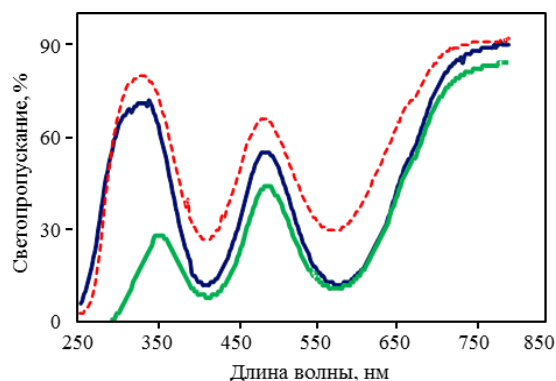


Рис. 2. Спектры пропускания растворов на основе сульфата хрома: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (—); $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (---); $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2$ (—)

На рис. 2 представлен спектр пропускания разбавленного раствора сульфата хрома с концентрацией 0,05 моль/л и спектры растворов $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при добавлении комплексообразователя $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и наноразмерных частиц диоксида циркония – реагентов, изменяющих спектр сульфата хрома. При добавлении остальных компонентов оксалатно-сульфатного электролита спектры растворов полностью совпадают.

Из данных, приведенных на рис. 2, видно, что кривые светопропускания имеют два ярко выраженных максимума поглощения электромагнитного излучения: первый максимум поглощения света наблюдается в области ближнего ультрафиолета ($\lambda=420$ нм), второй – зафиксирован в видимой области спектра ($\lambda=580$ нм). Согласно теории спектроскопии положение максимумов поглощения является основным критерием качественного анализа растворов, т. е. можно утверждать, что в растворах сульфата хрома имеются два вида комплексных ионов. Иными словами, пятикратно вырожденные d -орбитали ($3d^5 4s^1$) иона хрома (III), расщепляются на два состояния – одно с большей энергией возбуждения d -электронов (первый максимум поглощения), другое – с меньшей энергией (второй максимум поглощения) [29].

Известно, что чем больше размер комплекса, тем короче длина волны света, поглощаемая этим комплексом. На основании этого утверждения и научных литературных данных [30] можно предположить, что глубокий максимум поглощения, образующийся в ультрафиолетовой области спектра поглощения, соответствует многоядерному полимерному комплексу на основе $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$. Второй максимум поглощения в видимой области спектра можно связать с наличием в растворе меньших по размеру комплексных ионов, образующихся в результате расщепления неустойчивых полимерных комплексов при замещении гидроксильного иона на SO_4^{2-} во внутренней координационной сфере (ионы типа $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4)]^+$).

Добавление в раствор сульфата хрома сильного лиганда ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) не смещает положение максимумов поглощения, но заметно повышает интенсивность светопропускания, которая является критерием количественного состава растворов (рис. 2). Уменьшение концентрации комплексных ионов типа $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4)]^+$ связано с тем, что в системе происходит замещение ионов OH^- и SO_4^{2-} эффективным лигандом $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ по механизму взаимного обмена. При этом положение максимумов остается неизменным, т. е. результаты фотометрических исследований позволяют утверждать, что образование комплексов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ и $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2+}$ происходит без изменения энергетического состояния системы.

Анализируя кривые, приведенные на рис. 2, следует отметить, что добавление в раствор сульфата хрома наноразмерных частиц оксидов металлов ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2$) уменьшает интенсивность светопропускания в ультрафиолетовой области. Этот факт объясняется тем, что для дисперсных систем при размерах сферических частиц $\sim 0,1\lambda$ (средний размер наночастиц ZrO_2 составляет 35 нм) интенсивность светопропускания суспензии зависит от интенсивности рассеяния (опалесценции) излучения частицами твердой фазы (явление Рэлеевского рассеяния света) [31]. Интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна длине волны в четвертой степени, т. е. эффект Рэля характерен для коротковолнового диапазона длин волн, что наглядно иллюстрирует спектр светопропускания раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2$ на рис. 2.

Как утверждается в работе [32], осаждение хрома в трехвалентных электролитах возможно только из ЗСХ при накоплении в нем ионов хрома низкой степени валентности (Cr^{2+} , Cr^+). С этой целью свежеприготовленные электролиты подвергали термостатированию при температуре 92–95°C в течение 60 мин и получали устойчивую равновесную зеленую модификацию электролита

хромирования. Опытным путем установлено, что в процессе электролиза и при хранении («старении») оксалатно-сульфатный электролит хромирования изменяет свой цвет, что свидетельствует о протекании модификационных превращений.

На рис. 3 представлены спектры пропускания рабочего оксалатно-сульфатного электролита (зеленая модификация) и после выдержки его при комнатной температуре в течение 10 сут (фиолетовая модификация) при разбавлении 1:10. Видно, что наблюдается смещение максимумов поглощения в ультрафиолетовую область спектра (гипсохромный сдвиг) на 25–30 нм, отсюда название этой модификации «фиолетовая». Название условное, так как визуально оценить изменение цвета электролита очень сложно. Из фиолетовой модификации, в которой хром находится в основном в виде комплексных соединений анионной формы, произвести осаждение хрома практически невозможно [27], однако, как показали результаты фотометрии, термостатирование электролита по вышеуказанной схеме приводит к обратному переходу фиолетовой модификации в устойчивую зеленую, осаждение из которой дает положительные результаты.

Таким образом, фотометрические исследования оксалатно-сульфатного электролита представляют не только теоретический, но и практический интерес, заключающийся в использовании фотометрического контроля при регенерации отработанных и «состаренных» электролитов.

Исследование седиментационной устойчивости наноразмерных частиц оксидов металлов в оксалатно-сульфатном электролите хромирования

Оксалатно-сульфатные электролиты хромирования с добавками наноразмерных частиц оксидов металлов в виде оплавленных шариков по современной классификации суспензий можно отнести к свободнодисперсным системам, в которых дисперсная фаза подвижна. В свою очередь по степени дисперсности твердой фазы (размер частиц от 5 до 100 нм) данный электролит-суспензия относится к ультрадисперсным системам.

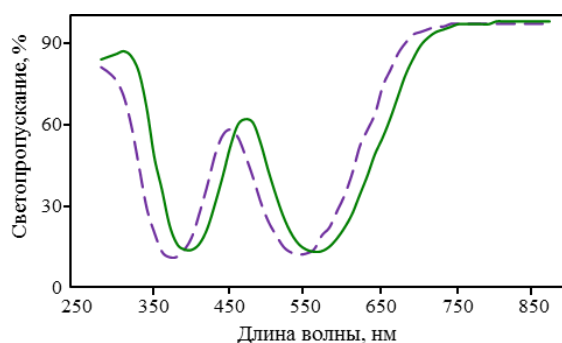


Рис. 3. Светопропускание оксалатно-сульфатного электролита фиолетовой (---) и зеленой модификации (—)

Общим характерным свойством суспензий является склонность к оседанию (седиментации) или всплыванию дисперсной фазы. Очевидно, что при полной седиментации частиц в процессе электролиза целесообразность использования наноразмерных частиц сводится к нулю. Поэтому основной задачей, решаемой при разработке электролита, содержащего нанопорошки, является обеспечение седиментационной устойчивости наночастиц в электролите-суспензии. Чем выше устойчивость наночастиц в электролите, тем эффективнее они работают в процессе формирования покрытия.

На рис. 4 представлены результаты седиментационного анализа электролита с наночастицами Al_2O_3 и ZrO_2 концентрацией 7,5 г/л, основанного на регистрации изменения во времени массы осадка, накапливающегося на платформе-чашечке при оседании нанопорошка, который первоначально был равномерно распределен в объеме электролита по всей высоте цилиндра. Характер полученных кривых свидетельствует о том, что оксалатно-сульфатный электролит хромирования с нанопорошками является полидисперсной системой, т. е. твердая фаза электролита-суспензии состоит из частиц разного размера, вследствие чего они движутся с определенной для каждой фракции частиц скоростью $v(r)$ и оседают независимо друг от друга. Для монодисперсных систем, для которых характерна постоянная скорость накопления осадка в течение всего времени, зависимость массы осадка от времени представляет собой прямую линию [31].

Начальный линейный участок кривых на рис. 4 соответствует полному оседанию крупных частиц (~100 нм), что происходит в течение первых 5 мин. Изменение характера зависимости массы осевшего осадка от продолжительности седиментации (участок с плавным ходом кривой) показывает, что происходит непрерывное изменение скорости накопления осадка, которая в свою очередь определяется скоростью седиментации частиц Al_2O_3 и ZrO_2 разного размера (5–100 нм). Горизонтальный линейный участок соответствует постоянному значению массы осадка после завершения седиментации.

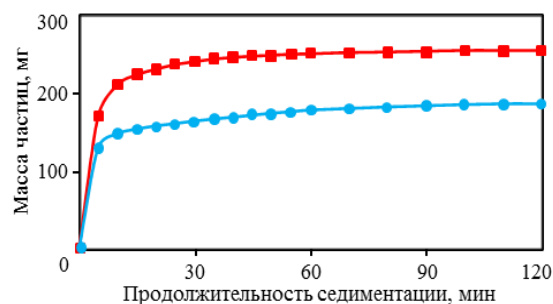


Рис. 4. Седиментация наноразмерных частиц Al_2O_3 (●) и ZrO_2 (■) в оксалатно-сульфатном электролите хромирования

Седиментационную устойчивость наноразмерных частиц оксида алюминия и диоксида циркония в оксалатно-сульфатном электролите хромирования исследовали фотометрическим методом. Кривые светопропускания снимали при длине волны 900 нм, так как в этом оптическом диапазоне можно полностью пренебречь эффектом Рэлея-Расселевского рассеяния света наночастицами.

Результаты проведенных исследований по седиментационной устойчивости Al_2O_3 и ZrO_2 концентрацией 7,5 г/л в электролите-суспензии и в воде в зависимости от продолжительности выдержки системы и способа приготовления эмульсии нанопорошка (механическое перемешивание и ультразвуковое диспергирование) представлены на рис. 5.

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 по сравнению с водой. Этот факт можно объяснить тем, что на развитой поверхности наночастиц адсорбируются имеющиеся в электролите комплексные катионы хрома, что приводит к заметному увеличению светопропускания в результате их седиментации. Причем, как свидетельствует характер плавного участка кривых (механическое перемешивание), скорость седиментации ZrO_2 выше, чем скорость седиментации Al_2O_3 , что объясняется повышенной адсорбирующей способностью наночастиц ZrO_2 по сравнению с наночастицами Al_2O_3 в результате того, что они имеют большую удельную поверхность ($37 \text{ м}^2/\text{г}$ против $32 \text{ м}^2/\text{г}$).

Как видно из графиков, представленных на рис. 5, самая высокая скорость седиментации характерна для наночастиц, введенных в электролит после ультразвукового диспергирования. На основании полученных экспериментальных данных можно утверждать, что ультразвуковая обработка

в значительной степени активизирует поверхность наночастиц и соответственно повышает их свойства в качестве адсорбента. Следует отметить, что седиментация этих наночастиц прекращается после 5–6 ч выдержки электролита, при этом неосевшие наночастицы приобретают состояние седиментационной устойчивости. Что касается наноразмерных частиц оксидов металлов, введенных в электролит после обработки методом механического перемешивания, то они достигают седиментационной устойчивости только после 25 ч выдержки электролита-суспензии (рис. 5).

Следует подчеркнуть, что вышеописанным способом фотометрии определена кинетическая седиментационная устойчивость, которая обеспечивается гидродинамическими факторами: вязкость и плотность дисперсионной среды, размер и плотность наночастиц. В реальных условиях (в процессе хромирования) седиментационная устойчивость наночастиц в электролите поддерживается также благодаря воздействию термодинамических факторов: конвективный теплообмен (температура электролита 45°C), перемешивание электролита вследствие выделения водорода и кислорода.

Исследование удельной электропроводности оксалатно-сульфатного электролита хромирования

Одной из важнейших физико-химических характеристик электролитов является их электропроводность. В качестве количественной меры способности раствора электролита проводить электрический ток обычно используют удельную электропроводность (УЭП) – величину обратную удельному сопротивлению. Известно, что величина УЭП электролита зависит от целого ряда факторов: природы электролита, температуры, концентрации раствора [33]. В данной работе авторы исследовали также влияние вводимых в электролиты наноразмерных частиц на величину УЭП.

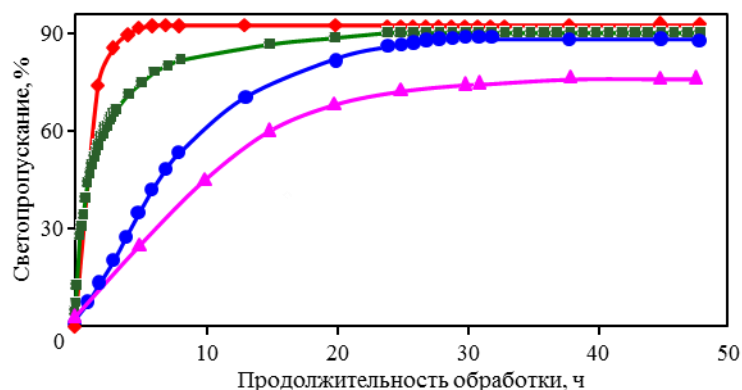


Рис. 5. Зависимость светопропускания суспензий воды (▲) и электролита хромирования (♦, ■, ●) от продолжительности и способа обработки нанопорошков на основе Al_2O_3 (♦, ●, ▲) и ZrO_2 (■) при воздействии ультразвука (♦) и механическом перемешивании (■, ●, ▲)

Таблица 3

Удельная электропроводность (УЭП) оксалатно-сульфатного электролита хромирования

Температура электролита, °С	31	33	35	37	39	41	43	45	47	49	51
УЭП, См/м	6,1	6,35	6,65	6,95	7,3	7,55	7,85	8,2	8,5	8,9	9,25

В табл. 3 представлены результаты измерений УЭП исследуемого электролита в температурном диапазоне, соответствующем оптимальным значениям температуры в процессе электроосаждения покрытий. Исходя из полученных низких значений электропроводности, можно утверждать, что «трехвалентный» оксалатно-сульфатный электролит хромирования является слабым электролитом и именно этим объясняется еще более низкая рассеивающая способность электролитов на основе соединений Cr (III) по сравнению с традиционными электролитами на основе хромовой кислоты. По-видимому, этот факт является также причиной получения в оксалатно-сульфатном электролите некачественных осадков при толщине покрытия >40 мкм. Известно, что УЭП «шестивалентных» электролитов хромирования достигает значений 60 См/м при температуре электролита 55°С [34].

Из данных табл. 3 видно, что для оксалатно-сульфатного электролита характерно увеличение электропроводности с повышением температуры, что согласуется с теоретическими основами электрохимии и научными литературными данными [33].

Если вопрос о зависимости электропроводности электролитов от их температуры и концентрации изучен достаточно хорошо, то публикаций об исследовании электропроводности электролитов-суспензий практически не встречается. В связи с этим особый интерес представляет получение экспериментальных данных о зависимости величины электропроводности электролита от концентрации вводимых в него наноразмерных частиц. В качестве добавок использовали наночастицы Al_2O_3 , которые по своей природе являются диэлектриками. Измерение электропроводности проводили при температурах 37; 41; 45°С, соответствующих рабочему температурному диапазону процесса «трехвалентного» хромирования. Установлено, что добавка в электролиты нанораз-

мерных частиц с концентрацией 5–10 г/л не оказывает существенного влияния на величину УЭП (рис. 6). Это свидетельствует о том, что наночастицы не оказывают влияния на степень диссоциации электролита и подвижность ионов в растворе и их функциональная роль, как было доказано исследованиями, приведенными в работах [35, 36], сводится в основном к адсорбции на своей поверхности ионов осаждаемого металла и доставке образовавшихся кластеров в прикатодное пространство.

Выводы

1. Методом абсорбционной спектроскопии изучен ионный состав растворов на основе сульфата хрома. Предложен фотометрический метод контроля возможных модификационных превращений оксалатно-сульфатного электролита и способ регенерации отработанных и «состаренных» электролитов (термостатирование и электрохимическая проработка).

2. Результаты проведенного седиментационного анализа оксалатно-сульфатного электролита с наноразмерными частицами оксидов металлов (Al_2O_3 и ZrO_2) показали, что данные наносuspензии являются полидисперсными системами. В результате исследования седиментационной устойчивости наночастиц оксидов металлов в электролите Cr (III) установлено, что на поверхности наночастиц адсорбируются окрашенные комплексные ионы хрома, причем адсорбционная способность частиц диоксида циркония выше, чем оксида алюминия.

3. Проведенными кондуктометрическими измерениями установлено, что оксалатно-сульфатный электролит хромирования является слабым электролитом, с повышением температуры его УЭП увеличивается на 50%. Добавление в электролит наноразмерных частиц Al_2O_3 не оказывает существенного влияния на величину УЭП.

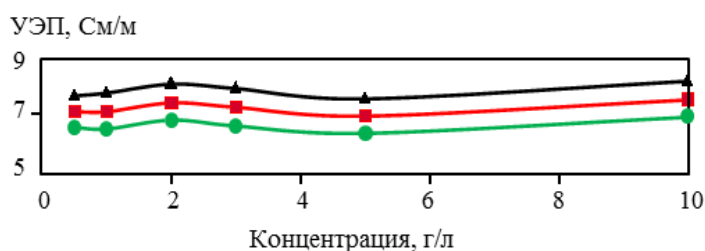


Рис. 6. Удельная электропроводность (УЭП) кластерного оксалатно-сульфатного электролита хромирования при температурах 37 (●); 41 (■) и 45°С (▲)

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-информац. материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
3. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Балахонов С.В., Лещев К.А. Исследование структуры и свойств химического покрытия Ni–В // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №12. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.04.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-7-7.
4. Панарин А.В., Ильин В.А., Салахова Р.К., Смирнова Т.Б. Закономерности формирования микроструктуры, фазовый и химический состав пиролитических карбидохромовых покрытий // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №7. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.04.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-6-6.
5. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
6. Молчанов В.Ф. Эффективность и качество хромирования деталей. Киев: Техніка, 1979, 229 с.
7. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование. М.: Глобус, 2007. 191 с.
8. Клаудия М. Каруана. Переход на производство, не использующее шестивалентный хром // *Мир гальваники. Российское издание по мировой гальванотехнике*. 2007. №1. С. 36–37.
9. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 1998. Вып. 3. 298 с.
10. Салахова Р.К. Хромирование в электролите, содержащем соли трехвалентного хрома и нанопорошки, как альтернатива хромированию из стандартных электролитов // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2008. Т. 1. Специальный выпуск. С. 77–82.
11. Виноградов С.С., Теркулова Ю.А., Курдюкова Е.А., Никифоров А.А. Износостойкое, антифрикционное и фреттингостойкое покрытие на основе Ni–В // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №1. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.04.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-2-2.
12. Кругликов С.С., Тураев Д.Ю., Кудрявцев В.Н., Ярлыков М.М. Применение ионообменных мембран при электроосаждении хрома из электролитов на основе солей трехвалентного хрома // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2001. Т.9. №4. С. 39–43.
13. Шлугер М.А., Ток Л.Д. Новые электролиты для покрытий хромом и его сплавами // *Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева*. 1988. Вып. 33. №3. С. 297.
14. Азарко О.Е., Кузнецов В.В., Шахмайер С.Р., Винокуров Е.Г., Кудрявцев В.Н. Электроосаждение толстых твердых хромовых покрытий из электролитов на основе трехвалентного хрома // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 1997. Т. 5. №4. С. 26–27.
15. Вайли Дж. Функциональное покрытие трехвалентным хромом // *Мир гальваники: российское издание по мировой гальванотехнике*. 2007. №1. С. 29–31. URL: <http://www.galvanicworld.com> (дата обращения: 13.10.2016).
16. Едигарян А.А., Полукаров Ю.М. О возможности замены стандартных ванн хромирования на сульфатно-оксалатные растворы Cr (III) // *Журнал прикладной химии*. 2003. Т.76. Вып. 2. С. 333–334.
17. Едигарян А.А., Полукаров Ю.М. Электроосаждение хрома и его сплавов из сульфатных растворов Cr (III) // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2001. Т. 9. №3. С. 17–18.
18. Полукаров Ю.М., Сафонов В.А., Едигарян А.А., Выходцева Л.Н. Электроосаждение хрома из сульфатно-оксалатных Cr (III) электролитов. Структура, состав и коррозионное поведение // *Защита металлов*. 2001. Т. 37. №5. С. 499–503.
19. Семенычев В.В., Салахова Р.К., Тюриков Е.В., Ильин В.А. Защитные и функциональные гальванические покрытия, получаемые с применением наноразмерных частиц // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 335–342.
20. Салахова Р.К. Хромирование в электролите, содержащем соли трехвалентного хрома и нанопорошок оксида алюминия // *Авиационные материалы и технологии*. 2009. №2. С. 19–24.
21. Салахова Р.К., Семенычев В.В., Тюриков Е.В., Тихообразов А.Б. Исследование внутренних (остаточных) напряжений в композиционно-кластерных хромовых и никелевых покрытиях // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №53. С. 42–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-s3-42-46.
22. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. С. 468–474.
23. Электролит хромирования и способ получения хромового покрытия на стальных деталях: пат. 2231581 Рос. Федерация; заявл. 25.12.02; опубл. 27.06.04. 5 с.
24. Электролит хромирования: пат. 2409707 Рос. Федерация; заявл. 28.10.09; опубл. 20.01.11. Бюл. №2. 7 с.
25. Салахова Р.К., Тюриков Е.В. Седиментационная устойчивость кластерных электролитов хромирования и роль наноразмерных частиц в процессе электроосаждения хромовых покрытий // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2013. Т. 15. №6. С. 88–93.
26. Салахова Р.К., Семенычев В.В. Эффективность применения нанопорошков в производстве гальванических покрытий // *Коррозия: материалы, защита*. 2015. №11. С. 36–44.

-
27. Фаличева А.И., Бурдыкина Р.И. Электроосаждение хромовых покрытий из электролитов, содержащих соединения трехвалентного хрома // Гальванотехника и обработка поверхности. 1997. №1. С. 15–19.
 28. Винокуров Е.Г., Кудрявцев В.Н. Особенности приготовления электролитов хромирования на основе соединений хрома (III) // Защита металлов. 1992. Т. 28. №2. С. 331–334.
 29. Бахишев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1974. 181 с.
 30. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М.: Наука, 1979. 221 с.
 31. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989. 297 с.
 32. Спиридонов Б.А. Электроосаждение покрытий сплавом хром-кобальт из сульфатных растворов // Защита металлов. 2005. Т. 41. №3. С. 273–277.
 33. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1969. 510 с.
 34. Салахова Р.К., Семенычев В.В., Тихообразов А.Б. Исследование удельной электропроводности электролитов хромирования и никелирования // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета им. академика С.П. Королева. 2014. №3. С. 70–78.
 35. Тюриков Е.В., Семенычев В.В., Ильин В.А. О роли наноразмерных частиц оксида алюминия в саморегулирующемся электролите хромирования // Известия Самарского научного центра РАН. 2012. Т. 14. №4–3. С. 802–807.
 36. Тюриков Е.В., Тихообразов А.Б., Салахова Р.К. Исследование свойств разбавленного саморегулирующегося электролита хромирования, содержащего наноразмерные частицы оксида алюминия // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №6. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 07.04.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-6-6.