

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХРОМИРОВАНИЯ В РАЗБАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Н.И. Глянцев, Н.М. Стекольников, В.В. Котов

Воронежский государственный аграрный университет

Получены спектральные характеристики разбавленного электролита хромирования и исследованы физико-химические свойства осадков хрома. Определен расход органической добавки на один ампер в час в малоцентрированном электролите в промышленных условиях и показано, что можно получать хромовые покрытия с минимальными внутренними напряжениями и более ровным профилем поверхности по сравнению со стандартным электролитом.

В настоящее время при разработке промышленных технологий основное внимание уделяется экобезопасности производства. Минимизация содержания вредных (канцерогенных) веществ в электролитах хромирования позволяет уменьшить загрязнение среды производства, существенно снизить расходы на очистные сооружения, уменьшить потери хромового ангидрида через вентиляцию. Пары оксида хрома разносятся на огромные территории, конденсируясь, проникают в почву, грунтовые воды, вызывая загрязнение окружающей среды. В последнее время в большинстве промышленных стран ведутся исследования малоцентрированных электролитов хромирования [1-3].

Объектом исследования являлся малоцентрированный электролит хромирования с органическими добавками. Установлено, что такие электролиты (по сравнению со стандартными) отличаются большим выходом по току хрома, лучшей кроющей способностью, более высокой износостойкостью покрытий. Однако, в отсутствие специальных добавок получать качественные покрытия возможно только в узком интервале плотностей тока. Введение органических добавок позволяет увеличить скорость осаждения в 3 раза, улучшить физико-механические свойства покрытий. Изучение спектров поглощения растворов проведено на спектрофотометре СФ-18 при различных рН, концентрациях CrO_3 и кристаллического фиолетового (КФ). Для анализа КФ исследовали зависимость оптической плотности (D), от его концентрации на фотометре КФК-2.

Нами в качестве органической добавки применялся кристаллический фиолетовый. Для выявления особенностей взаимодействия КФ с электро-

литом хромирования проведены спектральные исследования. Выявлен, что органическая добавка поглощает свет при различных рН 0,2÷5. Наблюдаются две интенсивные полосы в пределах 500-700 нм. С увеличением концентрации добавки резко увеличивается оптическая плотность раствора, первый максимум смещается в коротковолновую область (рис.1-6) При введении добавки в раствор CrO_3 наблюдается смещение длинноволновой границы в батохромную область, тем большее, чем выше концентрация добавки. С уменьшением кислотности электролита длинноволновая граница светопоглощения раствора смещается в батохромную область. Спектры поглощения раствора CrO_3 , содержащих КФ, при температурах 20-60 °С не имеют различий. Ранее установлено, что в процессе электролиза в прикатодном слое происходит изменение рН от 0,2 до 4,5-5,5. Влияние кислотности на светопоглощение КФ иллюстрирует рис.2 (кювета с $l = 5,0$ мм). Экспериментальные данные указывают на то, что в растворах, содержащих CrO_3 , происходит процесс комплексообразования (рис. 3-6).

При сравнении спектров поглощения электролита с органической добавкой до и после электролиза, установлено смещение полос поглощения в коротковолновую область (рис.6), что указывает на изменение концентрации добавки в процессе электролиза. Для изучения зависимости D от концентрации органической добавки проводили измерения оптической плотности ряда стандартных растворов (рис.7).

Изучение спектральных характеристик промышленного электролита после продолжительной работы (63,5 тыс. А-ч, 120 тыс. А-ч) позволили получить приближенные данные о расходе добавки на 1 А-ч; эта величина составляет – 0,008 мг

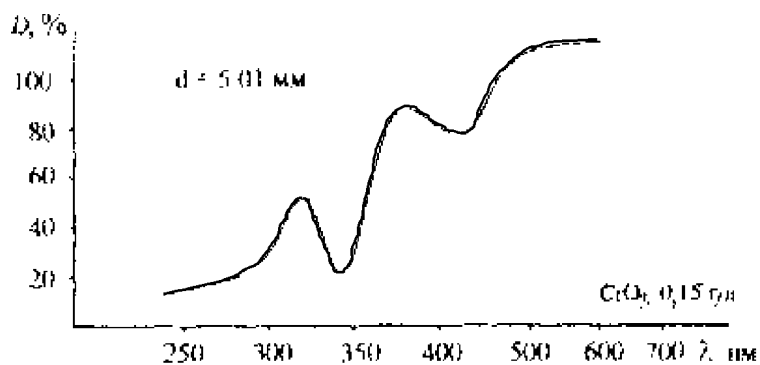


Рис. 1. Спектры поглощения раствора CrO_3 (pH=0)

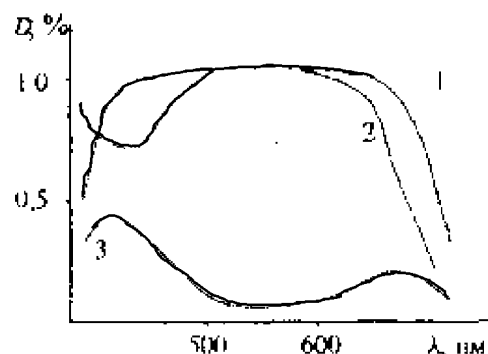


Рис. 2. Спектры поглощения КФ (1 г/л). Значение pH: 1-2,4; 2-4; 3-(0,2+1,5)

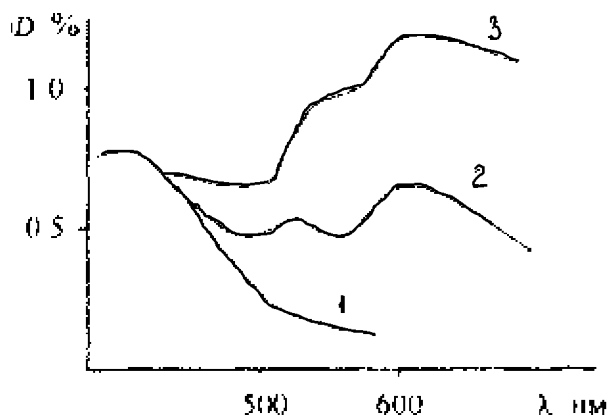


Рис. 3. Спектры поглощения растворов CrO_3 , содержащих добавку КФ: концентрация CrO_3 – 1,5 г/л; H_2SO_4 – 0,0015 г/л; концентрация добавки 1-0; 2-0,0015; 3-0,0075 г/л, pH=3,7

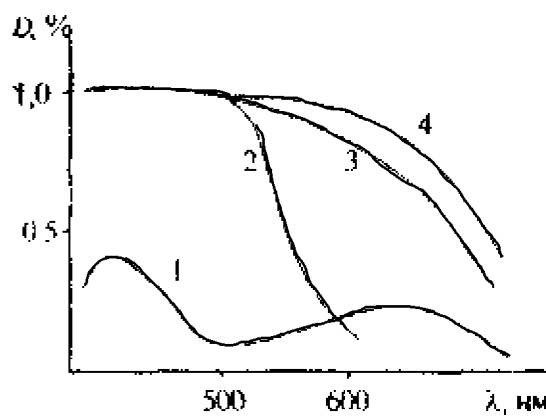


Рис. 4. Спектры поглощения при pH=0,2; 1-КФ (1 г/л); 2-150 г/л CrO_3 +1,5 г/л H_2SO_4 ; 3-150 г/л CrO_3 +1,5 г/л H_2SO_4 +1 г/л КФ; 4-150 г/л CrO_3 +1,5 г/л H_2SO_4 +1,5 г/л КФ

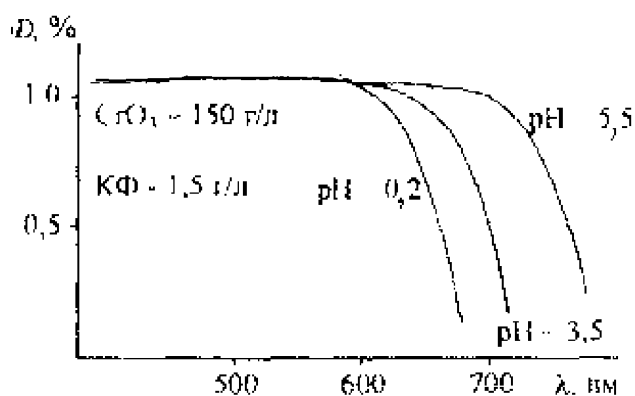


Рис. 5. Спектры поглощения раствора CrO_3 (150 г/л) + КФ (1,5 г/л) в зависимости от pH

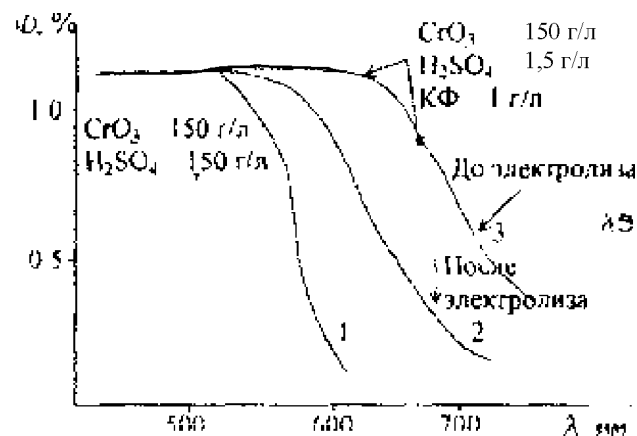


Рис. 6. Спектры поглощения CrO_3 без добавки (1) и добавкой КФ до (2) и после электролиза (3) в зависимости от кислотности среды

(рис.8) Эти данные можно использовать при корректировке состава электролита, а для текущего анализа использовать график зависимости оптической плотности от концентрации добавки (рис.8)

В заключение следует сказать, что актуальность использования в промышленности электро-

литов хромирования с меньшей концентрацией CrO_3 , чем 250 г/л обоснована не только проблемой экономии дефицитного металла хрома, но и экологическими проблемами. Малоконцентрированный электролит с добавками КФ (или индиго)

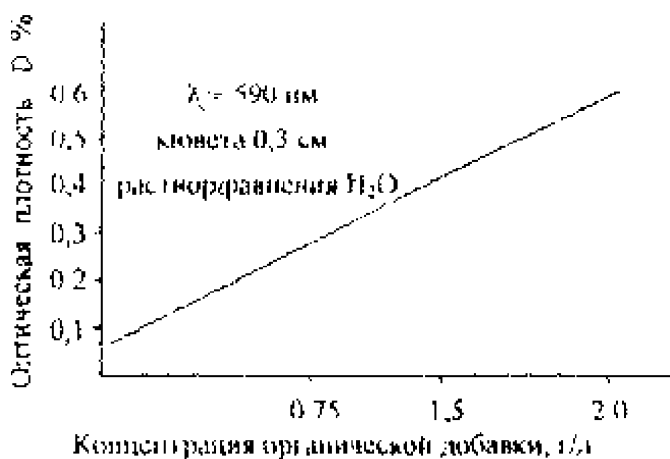


Рис. 7. Зависимость оптической плотности от концентрации добавки в растворе CrO_3 (150 г/л) + H_2SO_4 (1,5 г/л) после проработки

способствует уменьшению расхода энергии на побочные процессы (выделение водорода), а в связи с этим – уменьшению выноса электролита через вытяжную вентиляцию. Исследования мало-концент-рированных электролитов показали, что можно не только улучшить условия труда в гальванических цехах, но и получать блестящие покрытия с минимальными внутренними напряжениями (570-710 мПа) и более ровным профилем поверхности.

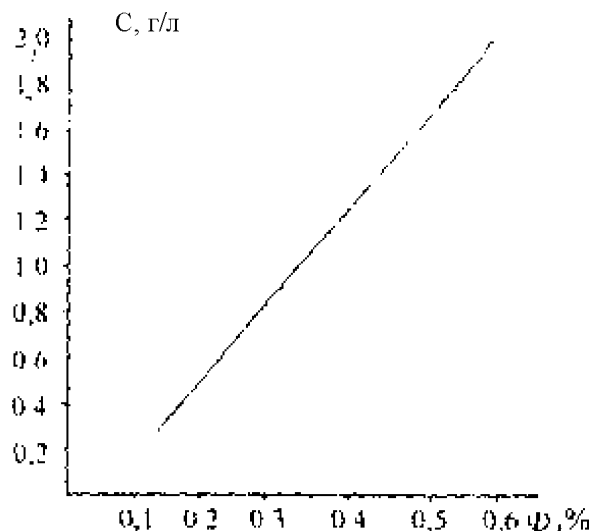


Рис. 8. График зависимости оптической плотности от концентрации добавки КФ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фаличева А. И., Бурдыкина Р. И. Электро-восстаиовленне хрома (VI) из хроматных анионов. Черкассы: ОНИИТЭХИМ. Деп. № 972. хн-Д84. 16.10.84.
2. Гранкин Э.А., Фаличева А.И., Понаморев И.А. Внутреннее трение электролитического хрома, Изв. Вузов, Физика, 1977, №2, с.148-150.
3. Фаличева А. И., Бурдыкина Р. И., Шаталова В. И. // Вопросы химии и химической технологии. Харьков: Высш. шк., 1981. С. 30.