

Н.И. Цынцару

## ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ХРОМА ИЗ СТАНДАРТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

*Институт прикладной физики АН Республики Молдова,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова*

Термокинетические явления – специфическая особенность процессов, протекающих при значительном удалении от термодинамического равновесия (при высоких плотностях тока и перенапряжениях электродной реакции) [1]. Одна из основных особенностей термокинетических эффектов – рост поверхностной температуры в сравнении с объемной, что может приводить к значительным изменениям скоростей электрохимических реакций.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию поверхностного выделения тепла при хромировании из стандартного электролита в широкой области плотностей тока и его влияния на выход по току хрома и скорость хромирования.

Так, в работе [2] было показано, что при электроосаждении хрома из стандартного электролита в области высоких плотностей тока термокинетические явления могут играть существенную роль. Ранее в [3] отмечалось, что при использовании высоких плотностей тока хромирования наблюдаются температурные изменения, однако количественных измерений не проводилось. В [4] приводится обзор работ, посвященных процессу хромирования при высоких плотностях тока. Показано, что высокоскоростное хромирование возможно при использовании интенсивного перемешивания или потока электролита. Очевидно, что одной из причин перехода к искусственной конвекции является необходимость устранения возможных температурных перепадов.

Для электроосаждения хрома из стандартного электролита характерна возрастающая зависимость выхода по току от плотности тока, что приводит к низкой рассеивающей и кроющей способностям хромирования [5]. Специфической особенностью процесса хромирования из Cr(VI) является также снижение выхода по току электроосажденного хрома при увеличении объемной температуры [6]. Очевидно, что эффекты роста поверхностной температуры в сравнении с объемной должны при высокоскоростном хромировании привести к изменению как скоростей процесса, так и их распределения по электродной поверхности.

Таким образом, изучение термокинетических явлений (поверхностного выделения тепла) при электроосаждении хрома из стандартного хромового электролита может привести к новым возможностям управления технологическими показателями хромирования.

### **Методика эксперимента**

Исследование электроосаждения хрома проводилось из раствора стандартного хромового электролита (250 г/л CrO<sub>3</sub> и 2,5 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Осаждение проводили на поверхность хрома, предварительно осажденного на медную подложку. Средняя толщина электроосажденного хрома, на поверхность которого непосредственно осаждали хром, составляла 2 – 3 мкм.

Для исследования поверхностного выделения тепла при высоких плотностях тока использовалась электрохимическая ячейка без перемешивания раствора. В качестве источника тока использовался потенциостат ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8.

Для определения выхода по току  $\eta$ , на образцы из меди предварительно осаждался хром, затем образцы промывались, высушивались и взвешивались. После обработки образцы снова промывались дистиллированной водой, высушивались и взвешивались.

---

<sup>1</sup> Доклад на заседании Международной школы-семинара по прикладной электрохимии и электрическим методам обработки материалов “Петровские чтения” 24 июня 2003 года.

Осаждение проводили на образцы с площадью поверхности  $\sim 0,125 \text{ см}^2$ . Остальная часть поверхности изолировалась специальной маской. Поверхностная температура регистрировалась с помощью термопары, подведенной с обратной стороны образца, то есть измерялась температура без учета толщины медной пластинки и осажденного хрома.

Температура электрохимической ячейки при электроосаждении хрома поддерживалась термостатированием и изменялась в пределах от 25 до 70°C. Плотность тока при электроосаждении изменялась от 0,5 до 6,25 А/см<sup>2</sup> для всех температурных режимов.

### Результаты и их обсуждение

*Определение зависимости выхода по току от объемной температуры.* Экспериментальные результаты электроосаждения хрома из стандартного электролита показали наличие снижения выхода по току при увеличении объемной температуры раствора при различных плотностях тока (рис. 1). Снижение выхода по току наблюдалось во всем интервале плотностей тока (0,5–6,25 А/см<sup>2</sup>) и при всех использованных объемных температурах.

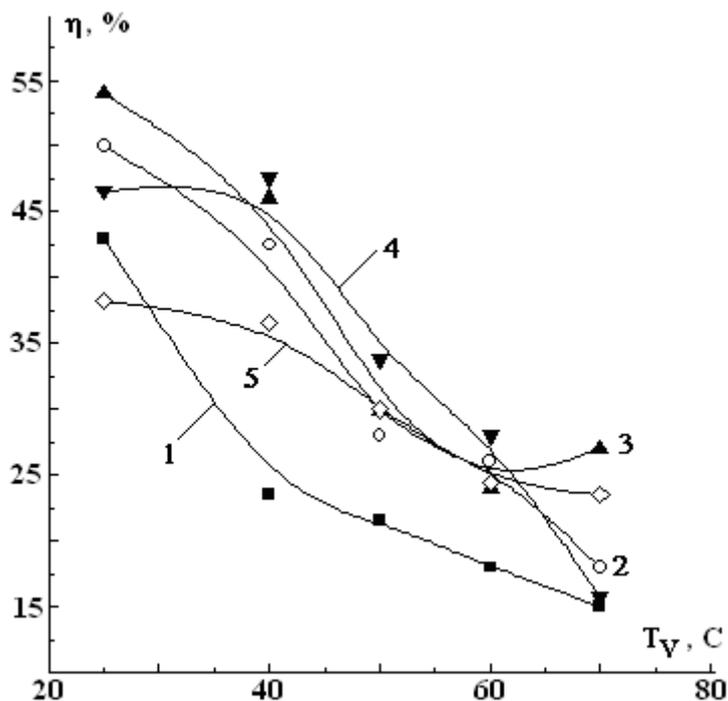


Рис. 1. Зависимость выхода по току от объемной температуры при электроосаждении хрома из стандартного электролита при различных плотностях тока. 1 – 0,5 А/см<sup>2</sup>, 2 – 1,0 А/см<sup>2</sup>, 3 – 1,5 А/см<sup>2</sup>, 4 – 2,5 А/см<sup>2</sup>, 5 – 6,25 А/см<sup>2</sup>

*Измерение поверхностного выделения тепла.* Исследование поверхностного выделения тепла как функции плотности тока проводилось при различных объемных температурах. На рис. 2 приведена зависимость приращения поверхностной температуры  $\Delta T_S$  в сравнении с объемной в зависимости от плотности тока при  $T_V = 50^\circ\text{C}$  ( $\Delta T_S = T_S - T_V$ , где  $T_S$  – поверхностная температура,  $T_V$  – объемная температура раствора). Аналогичные результаты были получены для всех исследованных объемных температур (25, 40, 50, 60, 70°C). Из полученных результатов для каждой исследованной объемной температуры была получена обобщающая зависимость, представленная на рис. 3, где приведены средние значения приращения поверхностной температуры  $\Delta T_S^{avg}$  (а также среднеквадратичные отклонения) для всех исследованных объемных температур. Из рис. 3 видно, что наблюдаемая зависимость  $\Delta T_S^{avg}$  от плотности тока близка к линейной независимо от объемной температуры. Максимальное приращение поверхностной температуры  $\sim 12^\circ\text{C}$  (при  $\sim 6 \text{ А/см}^2$ ).

Кажется очевидным, что измеряемые значения  $\Delta T_S$  представляют собой минимально возможные значения, поскольку не учитывалось падение температуры в слое хрома и на медной подложке.

*Определение зависимости выхода по току от плотности тока.* Изучение влияния плотности тока на выход по току хрома при различных объемных температурах (25 – 70°C) привело к результатам, представленным на рис. 4. Из полученных данных можно заключить, что при относительно вы-

соких значениях объемной температуры (40 – 50°C) наблюдается снижение выхода по току в зависимости от плотности тока при  $i > 2 \text{ A/cm}^2$  (падающая зависимость выхода по току от плотности тока).

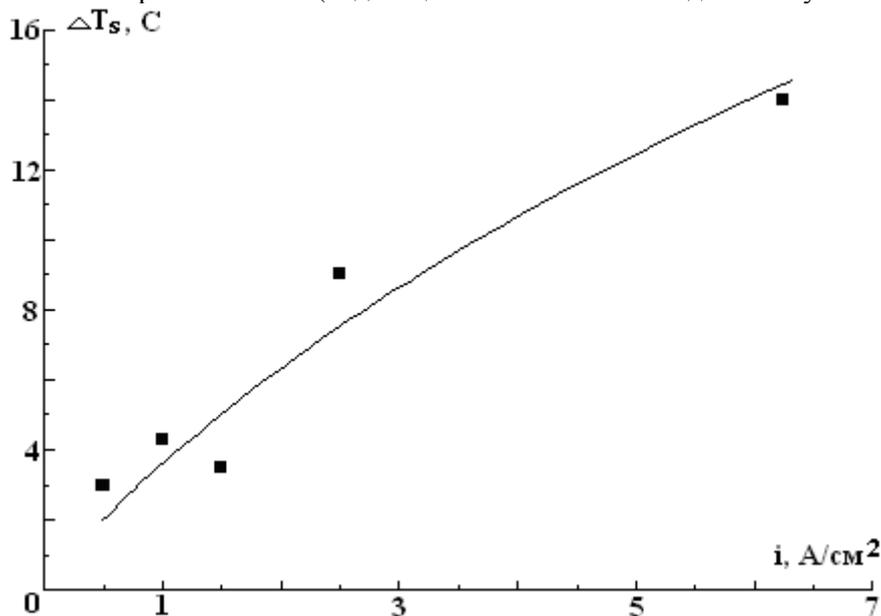


Рис. 2. Влияние плотности тока на величину приращения поверхностной температуры при электроосаждении хрома из стандартного электролита при объемной температуре  $T_V = 50 \text{ }^\circ\text{C}$

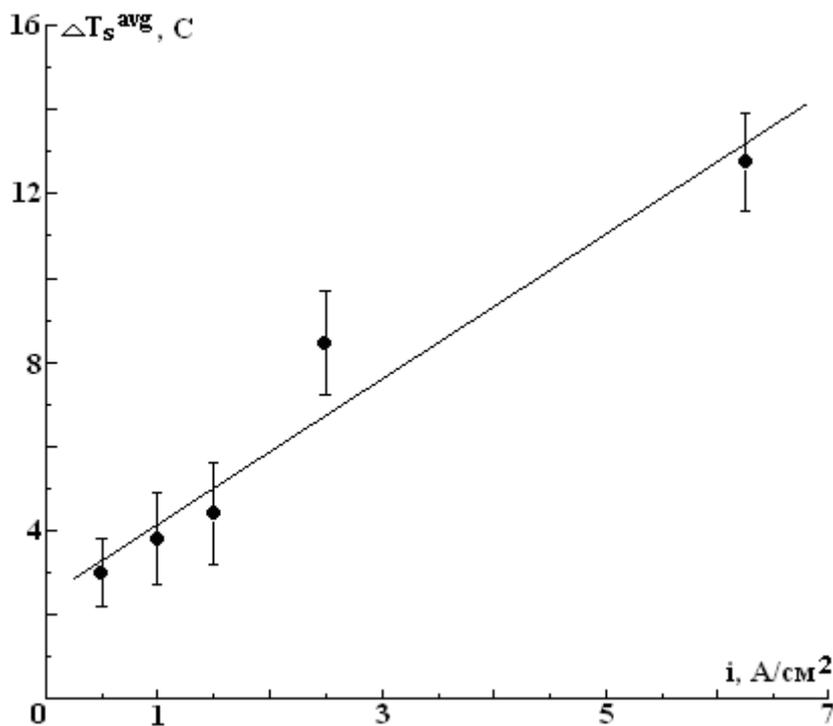


Рис. 3. Влияние плотности тока на величину среднего приращения поверхностной температуры при электроосаждении хрома из стандартного электролита ( $T_V = 25\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Кажется очевидным, что изменение зависимости выхода по току хромирования от плотности тока от возрастающей (при  $i < 2 \text{ A/cm}^2$ ) к падающей (при  $i > 2 \text{ A/cm}^2$ ) есть следствие именно поверхностного выделения тепла. Поскольку выход по току хромирования падает с увеличением температуры (рис. 1), при высоких объемных температурах и плотностях тока температура поверхности становится настолько высокой, что температурный эффект начинает превалировать над увеличением выхода по току от плотности тока, наблюдаемым при низких плотностях тока и в отсутствие поверх-

ностного тепловыделения. Очевидно, что именно в этих условиях будет наблюдаться повышенная равномерность хромирования.

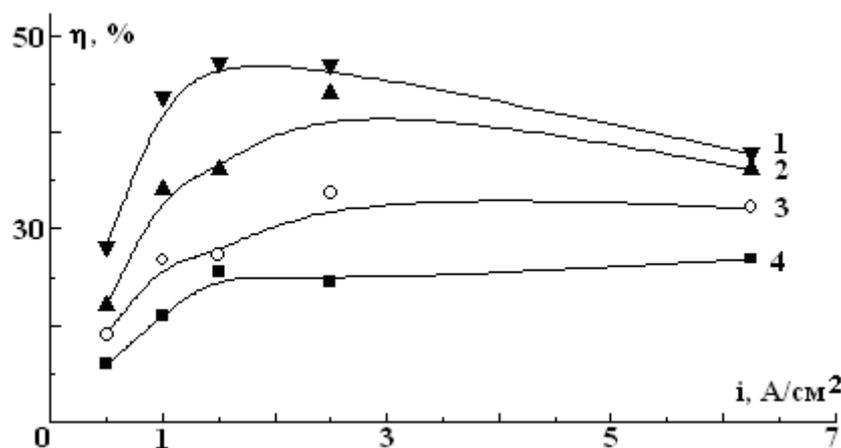


Рис. 4. Зависимость выхода по току от плотности тока в области высоких плотностей тока при электроосаждении хрома из стандартного электролита для различных объемных температур ( $T_v$ , °C: 1 – 40, 2 – 50, 3 – 60, 4 – 70)

#### Заключение

Экспериментально обнаружен рост поверхностной температуры в сравнении с объемной в области высоких плотностей тока при хромировании из стандартного электролита. Показано, что поверхностное выделение тепла является причиной изменения зависимости выхода по току от плотности тока в области высоких плотностей. Следствием этого может быть повышение равномерности хромирования при использовании режимов электроосаждения с падающей зависимостью выхода по току от плотности тока.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н. Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах. Кишинев, 1989.
2. Звонкий В.Г., Ющенко С.П., Дикусар А.И. Равномерность электроосаждения хрома при обработке длинномерных деталей постоянным и импульсным токами // Электронная обработка материалов. 2003. № 2. С. 23–29.
3. Черемней В.А. Влияние повышенных плотностей тока на поведение электролитов хромирования // Восстановление и упрочнение деталей машин износостойкими покрытиями. Кишинев, 1995. С. 51–56.
4. Давыдов А. Д., Козак Е. Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М., 1990.
5. Mandich N.V. Practical Considerations in Bright and Hard Chromium Plating – Part IV // Metal Finishing. 1999. V. 97. N. 9. P. 79–86.
6. Лайнер В.И., Кудрявцев Н.Т. Основы гальваностегии. М., 1957.

Поступила 14.07. 03

#### Summary

We investigated plating of chromium from standard chromic electrolyte at direct current (0,5–6,25 A/cm<sup>2</sup>) and volume temperature 25–70°C. We determined that at plating of chromium from standard chromic electrolyte in the field of high current densities the surface temperature grows in comparison with volume one. We demonstrate that in the field of high current densities the change of dependence of current efficiency on current density is caused by surface heating. It may lead to increase of chromium plating uniformity at use of plating conditions, at which falling dependence of current efficiency on current density is observed.