

ИМПУЛЬСНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ХРОМА¹

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

Электролитическое осаждение хрома в настоящее время является широко используемым методом увеличения коррозионной стойкости и повышения износостойкости деталей машин. Характерные свойства процесса электроосаждения хрома – его низкий выход по току и возрастающая зависимость выхода по току от плотности тока, приводящая к низкой рассеивающей и кроющей способностям [1].

Одним из методов, позволяющих управлять технологическими показателями хромирования, является импульсное электроосаждение [2]. Известно [3], что электроосаждение хрома из растворов хромовой кислоты с использованием импульсного тока позволяет не только интенсифицировать процесс, но и изменять структуру, а следовательно, и свойства электролитического хрома. В основе метода лежит чередование импульсов, в течение которых пропускается ток, и пауз, во время которых происходит вынос продуктов реакции и отвод тепла из зоны обработки – релаксация системы [4].

Методика эксперимента

В данной работе исследовано импульсное электроосаждение хрома на малоуглеродистой стали как метод улучшения рассеивающей способности процесса хромирования при достаточно высокой температуре ($t = 50^\circ\text{C}$). Электроосаждение хрома проводилось на образцах из стали диаметром 1,025 см. Электрохимическая ячейка содержала 250 г/л CrO_3 и 2,5 г/л H_2SO_4 , то есть стандартный хромовый электролит, температура которого поддерживалась термостатированием. Электроосаждение проводилось без перемешивания. Основная количественная характеристика, измеряемая при проведении эксперимента – выход по току хрома; для чего перед и после электроосаждения образцы взвешивались, то есть определение было гравиметрическим.

Электроосаждение хрома проводилось при постоянной плотности тока ($0,1 - 1 \text{ А/см}^2$) и импульсном токе (i_{avg} изменялось в пределах $0,1 - 0,4 \text{ А/см}^2$, где i_{avg} – средняя плотность тока при использовании импульсов). Прямоугольные импульсы налагались на электрохимическую ячейку (рис. 1) в гальваностатическом режиме. Длительность импульса τ_p варьировалась от 200 мкс до 200 с.

Средняя плотность тока i_{avg} определялась как i_p/q , где i_p – плотность тока в импульсе, а q – скважность. Все эксперименты в импульсном режиме проводились при $q = 3,5$.

Общее количество пропущенного заряда составляло в одной серии опытов 826 Кл, а в другой – в два раза больше.

Результаты и их обсуждение

Результаты, представленные на рис. 2, показывают, что при постоянной плотности тока выход по току увеличивается с увеличением плотности тока в исследуемой области. Скорость осаждения изменялась при этом от 0,06 до 1,85 мкм/мин.

Изучение влияния импульсного электроосаждения на выход по току при постоянной средней плотности тока i_{avg} , равной $0,2 \text{ А/см}^2$, показано на рис. 3 при величине пропущенного заряда 826 и 1652 Кл. Из полученных данных можно заключить, что скорость осаждения хрома растет с увеличением длительности импульса. При $\tau_p = 2 \text{ с}$ выход по току (и скорость электроосаждения) в несколько раз больше, чем при постоянном токе при такой же плотности тока (рис. 3).

¹Доклад на заседании Международной школы-семинара по прикладной электрохимии и электрическим методам обработки материалов «Петровские чтения» 25 апреля 2002 года.

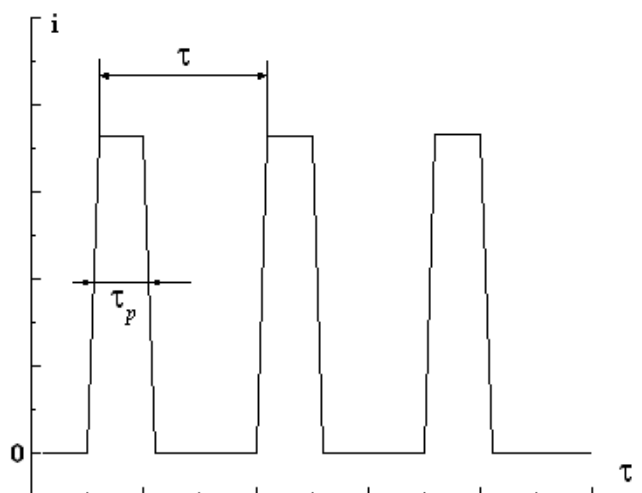


Рис. 1. Схема импульсного тока.

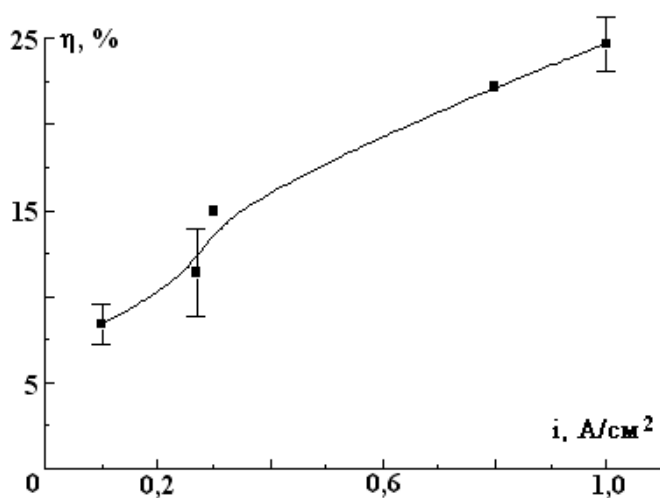


Рис. 2. Влияние плотности тока на выход по току при электроосаждении хрома при постоянном токе.

Очевидно также, что имеет место смещение максимума скорости электроосаждения в сторону больших длительностей импульса при увеличении толщины осадка (рис. 3).

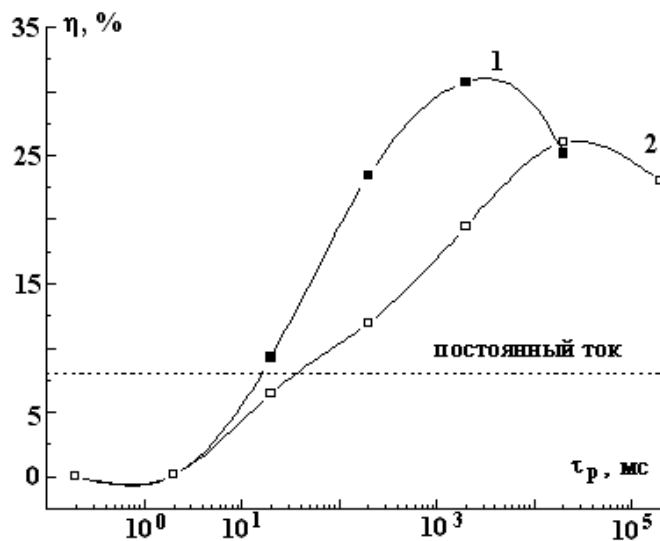


Рис. 3. Влияние длительности импульса на выход по току в условиях электроосаждения хрома при скважности $\tau/\tau_p = 3,5$ и $i_{avg} = 0,2 \text{ А/см}^2$: 1 – 826; 2 – 1652 Кл.

При тех же длительностях импульсов и скважности, но большей средней плотности тока ($i_{avg} = 0,39 \text{ A/cm}^2$), в пределах ошибки измерения выход по току при увеличении толщины осадка практически не изменяется (рис. 4) (пунктирными линиями показан разброс измеренных значений выхода по току).

Исследование влияния средней плотности тока на выход по току при различных длительностях импульсов ($\tau_p = 20 \text{ мс} - 2 \text{ с}$) и $i_{avg} = 0,1 - 0,4 \text{ A/cm}^2$ (рис. 5) показывает, что выход по току η растет с увеличением i_{avg} в интервале длительностей импульсов $\tau_p = 20 - 200 \text{ мс}$. При $\tau_p = 2 \text{ с}$ ($q = 3,5$) и $i_{avg} = 0,2 - 0,35 \text{ A/cm}^2$ наблюдается падающая зависимость выхода по току от средней плотности тока. При переходе к более высоким плотностям тока наблюдается нестабильность результатов. Выход по току изменяется от 23 до 40 % при постоянной средней плотности тока. Очевидно, необходимо дальнейшее выяснение условий, обеспечивающих получение воспроизводимых результатов. Тем не менее, наличие падающей зависимости выхода по току от плотности тока в определенной области плотностей тока позволяет надеяться, что эти условия могут обеспечить повышение рассеивающей способности и равномерности электроосаждения.

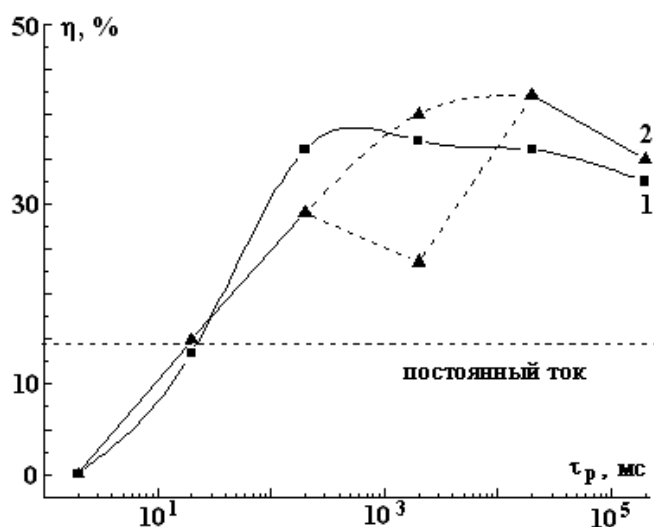


Рис. 4. Влияние длительности импульса на выход по току в условиях электроосаждения хрома при скважности $\tau/\tau_p = 3,5$ и $i_{avg} = 0,39 \text{ A/cm}^2$: 1 – 1652; 2 – 826 Кл.

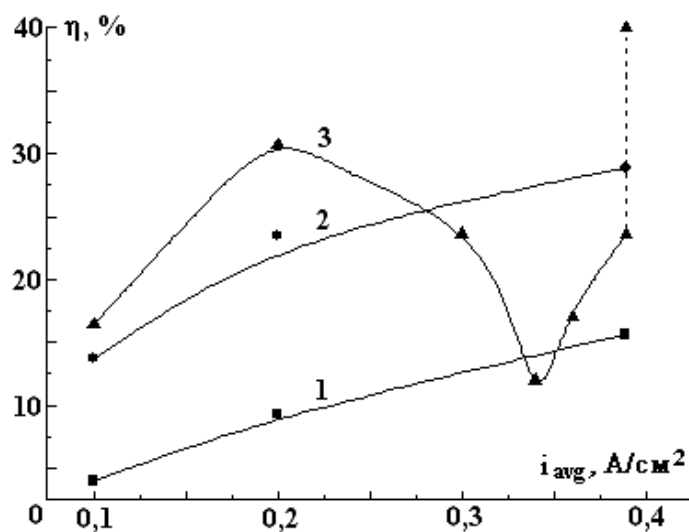


Рис. 5. Влияние средней плотности тока на выход по току при электроосаждении хрома. Пунктиром показан разброс наблюдаемых значений выхода по току при $i_{avg} = 0,39 \text{ A/cm}^2$.

1 – $\tau_p = 20 \text{ мс}$; 2 – $\tau_p = 0,2 \text{ с}$; 3 – $\tau_p = 2,0 \text{ с}$.

Заключение

Показано, что при использовании импульсного электроосаждения хрома из стандартного электролита при $t = 50^{\circ}\text{C}$ в определенной области плотностей тока наблюдается падающая зависимость выхода по току от плотности тока, что может быть использовано для повышения рассеивающей и кроющей способностей процесса хромирования. При этом выход по току и скорость осаждения превышают таковые при использовании постоянного тока. Область длительностей импульсов, в которой наблюдаются вышеописанные закономерности, составляет 0,2–20 с.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Mandich N.V.* Practical Considerations in Bright and Hard Chromium Plating – Part IV // Metal Finishing. 1999. V. 97. N 9. P. 79.
2. *Chin D.T., Zhang H.* A Study of Pulse Plating of Chromium// Electrochim. Acta. 1986. V. 31. P. 299.
3. *Аджиев Б.У., Сакмаров В.М., Соловьева З.А.* О некоторых свойствах электрохимического хрома, осажденного импульсным током // Электрохимия. 1976. Т. 12. № 4. С. 580.
4. *Гамбург Ю.Д.* Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М., 1997.

Поступила 25.04.2002

Summary

We investigated plating of chromium at direct (0,1–1 A/cm²) and pulse (0,1–0,4 A/cm²) current from standard chromic electrolyte. The pulse plating was carried out at a duty cycle ~ 0,3. Duration of a pulse varied in range 200 μs – 200 s. We demonstrate that at temperature of chromium plating 50°C pulse plating allows to increase a current efficiency up to ~ 40%. We determined conditions of pulse plating, at which current efficiency falls with increasing current density. In this case better throwing and covering power of electrolyte is observed.
