

В.Ф. Гологан, Ж.И. Бобанова, С.Х. Ивашку

ОСОБЕННОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ХРОМА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИНДУКТИВНО-ЕМКОСТНОГО УСТРОЙСТВА

*Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Молдова, bobanova@phys.asm.md*

Благодаря высокой износостойкости и антикоррозионным свойствам электрохимические покрытия хрома широко применяются на промышленных предприятиях. Особенно покрытия, осажденные из универсального электролита, которые удовлетворяют требованиям современного производства [1]. Однако из-за низкого выхода по току при оптимальных условиях электролиза скорость осаждения хромовых покрытий небольшая (~30 мкм/час).

Как отмечалось в предыдущих работах, для воздействия на процесс осаждения и свойства гальванических покрытий можно использовать специальные индуктивно-емкостные устройства (LC-устройства), встроенные или последовательно подключаемые к источникам питания, применяемым в гальванических производствах, так как изменение параметров этих устройств влияет на поляризацию катода и структуру осадков [2–4]. В результате варьирования этих параметров в цепи “источник питания – ванна” происходят изменения амплитуды и частоты переменных составляющих тока, источники которых недостаточны изучены.

Поэтому представляет интерес исследование процесса хромирования с использованием LC-устройств, в частности, из-за того, что механизм осаждения хрома имеет свои особенности в отличие от других металлов [1].

Методика проведения исследований

Покрытия осаждались из универсального электролита хромирования следующего состава, г/л: хромовый ангидрид – 250; серная кислота – 2,5, $t_{эл} = 55^{\circ}\text{C}$ при катодной плотности тока 5,5–12,0 кА/м².

В качестве источников питания использовались 3-фазный выпрямитель модели ВСЖ-303 и аккумулятор типа 12СТ-180 Аh.

К источнику питания подключались индуктивно-емкостные устройства, индуктивность которых формировалась последовательным и параллельным соединениями специальных дросселей, обеспечивающих ее изменение в пределах 0,006–0,456 мГн. Необходимая емкость в диапазоне 0,004–0,104 Ф обеспечивалась параллельным соединением электролитических конденсаторов. Для регулирования тока в цепи применялся резистор-балласт модели РБ-302У2.

Поляризационные кривые снимали компенсационным методом в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 по свежееосажденному хрому на платиновом катоде площадью 1 см² [1]. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1М1. Ячейку подключали после устройства, параллельно балласту. При помощи балласта обеспечивалось прохождение через устройство тока величиной до 25 А. Величину тока при снятии поляризационных кривых изменяли ступенчато при помощи магазина сопротивлений модели Р33 и регистрировали вольтамперметром типа М2044. Потенциалы измеряли высокоомным вольтметром модели В7-27/А1.

Переменные составляющие тока в цепи “источник питания – ванна” изучались с помощью анализатора спектра СК4 -56.

Выход хрома по току определяли кулонометрическим и гравиметрическими методами [1]. Толщину хромовых покрытий измеряли при помощи рычажной скобы SR с ценой деления 0,002 мм и на поперечных шлифах посредством металлографического микроскопа НЕОРНОТ-2.

Шероховатость поверхности покрытий толщиной 180 мкм определяли при помощи профилометра-профилографа Form Talysurf Intra Series 50 фирмы Taylor Hobson.

Результаты и их обсуждение

В предварительных исследованиях были определены пределы изменений индуктивности L устройства и оптимальные значения емкости C , так как поляризация катода в большей степени зависит от индуктивности.

При варьировании установленных значений индуктивности L потенциал электрода изменялся в пределах 160 мВ при плотности тока $1,5 \text{ кА/м}^2$ ($C_{\text{оп}} = 0,024 \text{ Ф}$): в положительную область отклонялся на 110 мВ ($L = 0,119 \text{ мГн}$), а в отрицательную – на 50 мВ ($L = 0,456 \text{ мГн}$) по сравнению с его значениями при отсутствии устройства (рис. 1). Такие отклонения потенциала электрода свидетельствуют о существенном влиянии параметров устройства на процесс осаждения хрома. В дальнейшем значения индуктивности и емкости, при которых происходит наибольшая деполяризация катода, были приняты как оптимальные ($L_{\text{оп}} = 0,119 \text{ мГн}$, $C_{\text{оп}} = 0,024 \text{ Ф}$).

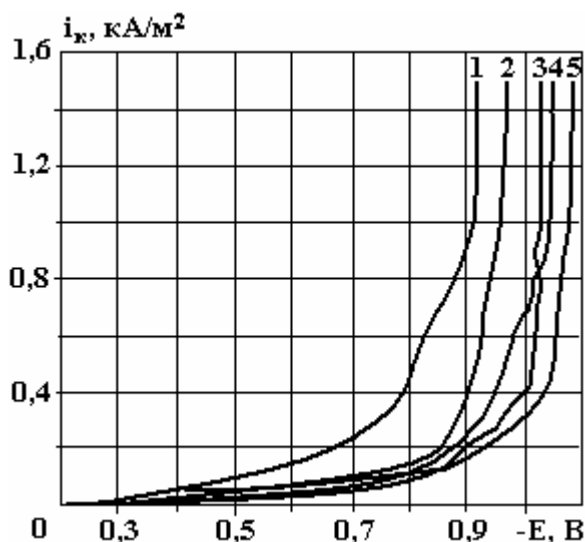


Рис. 1. Изменение поляризационных характеристик в зависимости от индуктивности L (при $t_{\text{эл}} = 55^\circ\text{С}$, $C = 0,024 \text{ Ф}$). L , мГн: 1 – 0,119; 2 – 0,06; 3 – без подключения LC-устройства; 4 – 0,027; 5 – 0,456

Для определения влияния условий осаждения на свойства электролита при подключении LC-устройства поляризационные кривые снимались после проработки электролита с подключением контура ($L_{\text{оп}}$, $C_{\text{оп}}$) в течение одного часа, а затем опыт продолжался при его отключении. В этих исследованиях установлено, что сразу после отключения контура потенциал электрода заметно отклонялся в положительную область по сравнению с его значениями в опытах со свежим электролитом без подключения устройства, однако он не достигал величин потенциалов, полученных с применением контура при $L_{\text{оп}}$ и $C_{\text{оп}}$ (рис. 2).

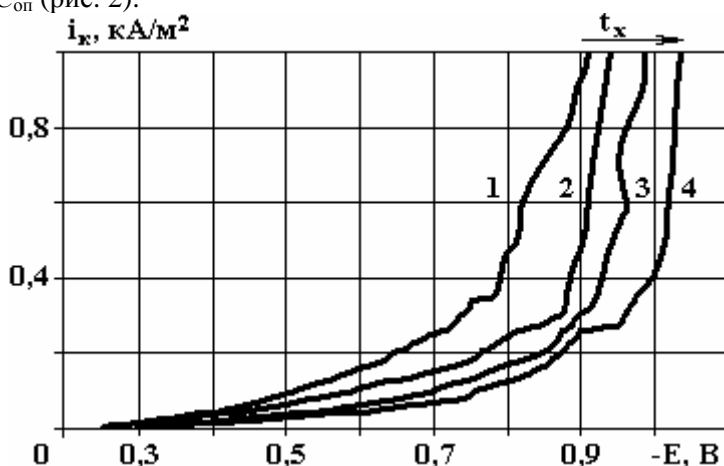


Рис. 2. Поляризационные кривые осаждения хрома из электролита, предварительно проработанного с применением LC-устройства: 1 – при оптимальных параметрах LC-устройства; 2 – без LC-устройства; 3 – после проработки электролита без LC-устройства в течение 40 мин; 4 – после проработки электролита без LC-устройства в течение 1 часа

С увеличением продолжительности работы раствора после отключения контура потенциал катода приближался к значениям, установленным в опытах без проработки раствора с включенным контуром. Это может свидетельствовать об изменениях и в структуре электролита.

При вышеуказанных параметрах LC-устройства исследовали спектр переменных составляющих тока в цепи (рис. 3, 4). В случае замены ванны эквивалентным активным сопротивлением с таким же падением напряжения ($U = 4,1$ В) наибольшие значения амплитуды переменных составляющих тока наблюдались в диапазоне 0 – 1 кГц (рис. 3,а).

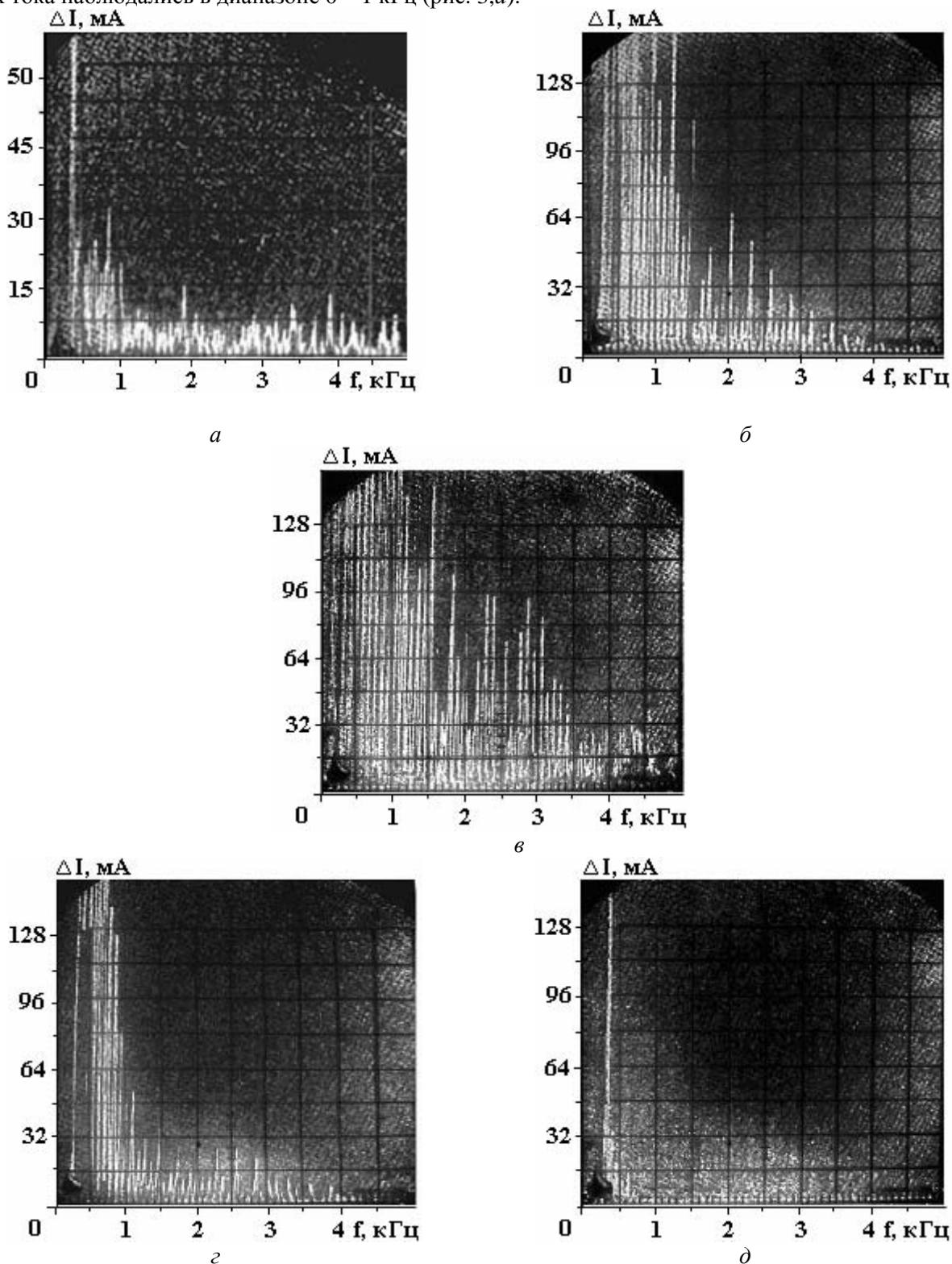


Рис. 3. Влияние индуктивности L на спектр переменных составляющих при использовании трехфазного выпрямителя ($i_k = 5,5$ кА/м², $I = 25$ А, $C = 0,024$ Ф): а – без ванны, только с активным сопротивлением; б – без подключения LC-устройства. L , мГн: в – 0,119; г – 0,027; д – 0,456

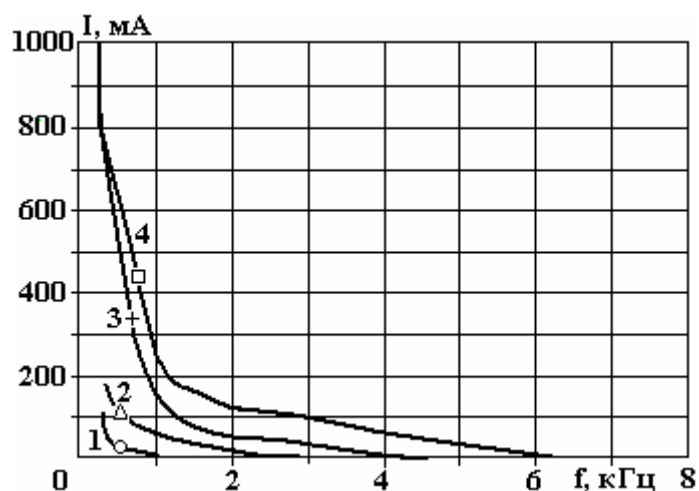


Рис. 4. Влияние индуктивности L на амплитудно-частотные характеристики переменных составляющих при использовании трехфазного источника питания ($i_k = 5,5 \text{ кА/м}^2$, $I = 25 \text{ А}$, $C = 0,024 \text{ Ф}$). L , мГн: 1 – 0,456; 2 – 0,027; 4 – 0,119; 3 – без LC-устройства

Подключение ванны в гальваническую цепь вместо активного сопротивления создавало существенно другой спектр переменных составляющих (рис. 3,б; рис. 4), а именно: амплитуда ΔI увеличилась в несколько раз, их частота возросла до 4,3 кГц.

При подключении LC-устройства его параметры оказывают заметное влияние на их величину и количество переменных составляющих в спектре. При оптимальных величинах индуктивности и емкости возрастала амплитуда переменных составляющих, а их частота достигала 6,5 кГц (рис. 3,в; рис. 4).

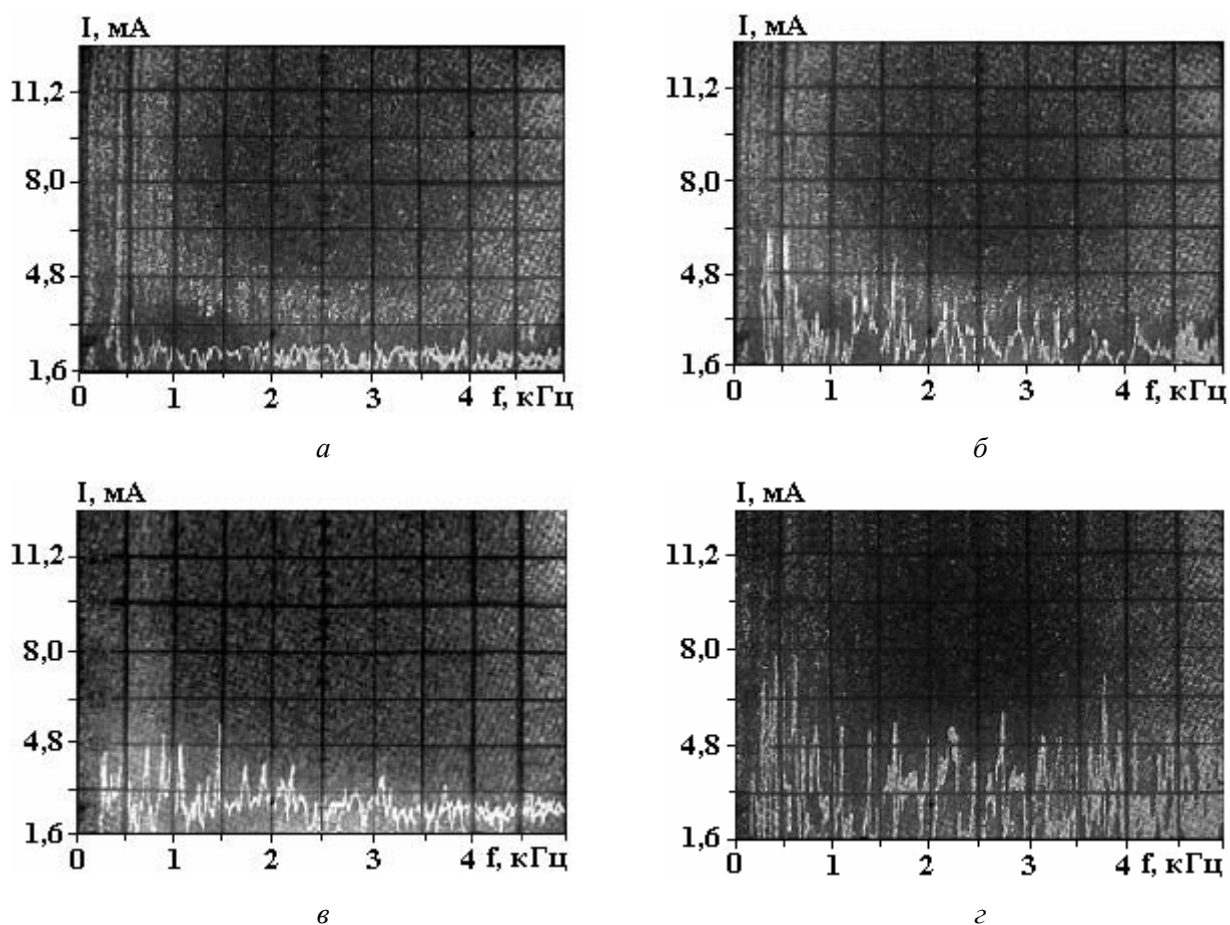


Рис. 5. Влияние индуктивности L на спектр переменных составляющих при использовании аккумулятора ($i_k = 5,5 \text{ кА/м}^2$, $I = 25 \text{ А}$, $C = 0,01 \text{ Ф}$): а – без ванны, только с активным сопротивлением; б – без подключения LC-устройства. L , мГн: в – 0,456; г – 0,09

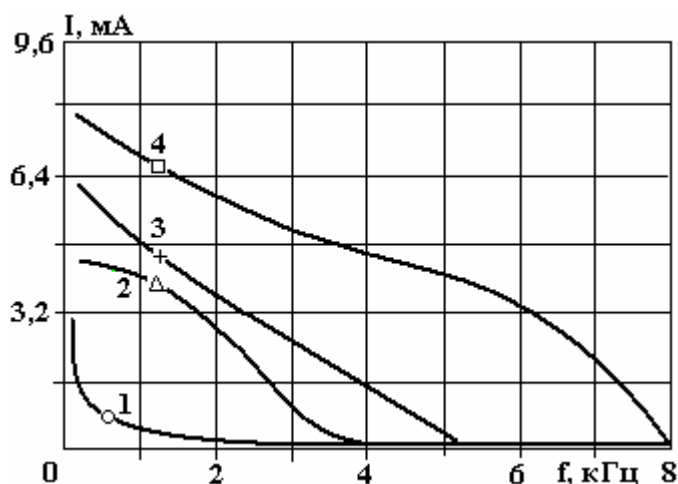


Рис. 6. Влияние индуктивности L на амплитудно-частотные характеристики переменных составляющих при использовании аккумулятора ($i_k = 5,5 \text{ кА/м}^2$, $I = 25 \text{ А}$, $C = 0,01 \text{ Ф}$): 1 – без ванны, только с активным сопротивлением; L , мГн: 2 – 0,456; 4 – 0,09; 3 – без устройства

Как уменьшение индуктивности ($L = 0,027 \text{ мГн}$), так и ее увеличение ($L = 0,456 \text{ мГн}$) приводили к уменьшению и амплитуды переменных составляющих, и ширины спектра (рис. 3,з,д; рис. 4). Сравнение этих результатов с ранее полученными показало, что более развитый спектр соответствует параметрам $L_{\text{оп}}$, $C_{\text{оп}}$, при которых поляризация электрода сдвигалась в более положительную область по сравнению с потенциалом катода при осаждении без контура. При остальных рассматриваемых условиях осаждения ($L = 0,027 \text{ мГн}$, $L = 0,456 \text{ мГн}$ и $C = 0,024 \text{ Ф}$) происходил сдвиг потенциала катода в более отрицательную область (рис. 1).

Для определения влияния типа источника питания на спектр переменных составляющих опыты проводились и с подключением аккумулятора. В этом случае переменные составляющие значительно уменьшались по сравнению с их величинами, установленными в предыдущих опытах, и, кроме того, изменились оптимальные условия осаждения (рис. 5, б). В экспериментах с подключением активного сопротивления переменные составляющие были на уровне фона (рис. 5, а).

Подключение ванны вызывало заметное увеличение их амплитуды, а частота доходила до 5 кГц (рис. 5, б; рис. 6). Наибольшее увеличение амплитуды переменных составляющих было отмечено при $L = 0,09 \text{ мГн}$ и $C = 0,01 \text{ Ф}$ и составляющие регистрировались до 8 кГц (рис. 5, в; рис. 6). Как и в предыдущих опытах, увеличение индуктивности ($L = 0,456 \text{ мГн}$) вызывало уменьшение как амплитуды, так и частотных значений переменных составляющих (рис. 5, з; рис. 6). Таким образом, тип источника питания оказывает существенное влияние на спектр переменных составляющих и оптимальные значения параметров устройства. Об этом также свидетельствуют опыты с применением однофазного источника питания, в которых оптимальная величина индуктивности превышала в десятки раз значения, используемые в настоящих опытах [2, 3].

Изменение параметров индуктивно-емкостного устройства существенно влияет на скорость осаждения хрома (табл. 1, рис. 7, 8). Наибольшее влияние на производительность процесса при плотности тока $i_k = 5,5 \text{ кА/м}^2$ оказали ранее установленные оптимальные значения индуктивности и емкости – $L = 0,09 \text{ мГн}$ и $C = 0,01 \text{ Ф}$.

В этих условиях скорость осаждения увеличилась в 1,6 раза (табл. 1, рис. 8), то есть наибольший эффект проявляется в условиях осаждения, при которых происходит наибольшая деполаризация катода. Изменение емкости при $L_{\text{оп}}$ оказывает меньшее влияние на скорость осаждения хрома (рис. 7). Уменьшение толщины покрытия при токе $I = 12,75 \text{ А}$ ($i_k = 8,5 \text{ кА/дм}^2$), видимо, связано с чувствительностью устройства при небольших токах.

Эти опыты показали, что значения оптимальных параметров LC -устройства можно определить, измеряя суммарное значение переменных составляющих тока вольтметром модели В7-27/А1 с использованием эталонного сопротивления (шунт на 75 А) (рис. 7).

Увеличение плотности тока способствует повышению выхода по току и скорости осаждения, которая при $i_k = 8,5 \text{ кА/м}^2$ составляет 82 мкм/час (табл. 1, рис. 8). Производительность процесса увеличилась в 2,7 раза по сравнению с общепринятыми условиями осаждения без устройства ($i_k = 5,5 \text{ кА/м}^2$) (рис. 8). Покрытия, полученные при этой плотности тока, обладают наибольшей износостойкостью [5].

Таблица 1. Влияние параметров индуктивно-емкостного устройства на производительность процесса v , мкм/час

Источник тока	I, А	i_k , кА/дм ²	v, мкм/ч			
			Индуктивность, мГн			
			0,027	0,09	0,119	0,456
Выпрямитель (C = 0,024 Ф)	12,75	5,5	27	40	46	24
	12,75	8,5	44	50	74	40
	25	5,5	30	42	50	26
	25	8,5	47	52	82	43
Аккумулятор (C = 0,01 Ф)	25	5,5	34	48	42	30

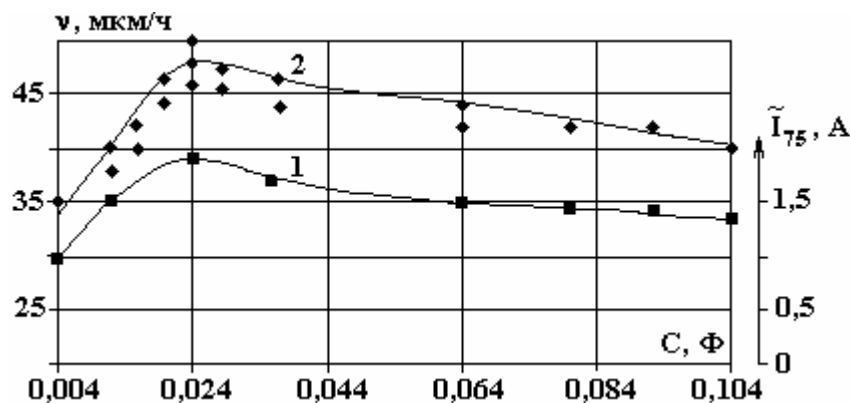


Рис. 7. Влияние емкости ($L = 0,119$ мГн, $i_k = 5,5$ кА/м²) на: 1 – суммарную величину переменных составляющих тока; 2 – скорость осаждения хрома

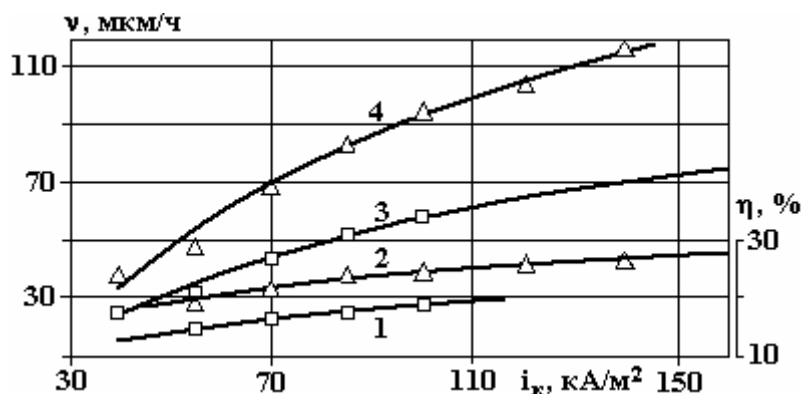


Рис. 8. Влияние плотности тока на выход по току хрома (1, 2) и скорость осаждения (3, 4) при следующих условиях осаждения: 1, 3 – без подключения LC-устройства; 2, 4 – с LC-устройством ($L = 0,119$ мГн и $C = 0,024$ Ф)

При использовании в качестве источника питания аккумулятора наибольшая скорость осаждения также наблюдается при оптимальных параметрах устройства (табл. 1), то есть соблюдается такое же влияние, как и при формировании спектров переменных составляющих (рис. 5, 6).

Некоторое различие скоростей осаждения при выбранных условиях электролиза связано с особенностями источников питания.

Применение индуктивно-емкостного устройства оказало положительное влияние и на шероховатость покрытий, полученных от трехфазного источника питания (табл. 2). Шероховатость покрытий, полученных без LC-устройства при плотностях тока 5,5 и 8,5 кА/м², значительно различалась (табл. 1). При подключении контура с параметрами ($L_{оп}$, $C_{оп}$) у покрытий, осажженных при 5,5 кА/м²,

шероховатость незначительно уменьшалась, а с повышением плотности тока до 11,0 кА/м² она возрастала на небольшую величину, и покрытия были блестящими.

Увеличение индуктивности ($L = 0,456$ мГн) вызывало увеличение шероховатости покрытий (табл. 2).

Таблица 2. Влияние параметров индуктивно-емкостного устройства на шероховатость покрытий

Режим	i_k , кА/м ²	R_a , мкм	R_z , мкм
Подложка	–	0,078	0,605
Без устройства	5,5	0,76	3,8
– // –	8,5	2,6	8,68
С устройством $L = 0,456$ мГн, $C = 0,024$ Ф	5,5	0,86	3,94
С устройством $L = 0,119$ мГн, $C = 0,024$ Ф	5,5	0,51	2,5
– // –	8,5	0,12	1,1
– // –	10,0	0,628	3,16
– // –	12,0	0,66	3,8

Таким образом, в результате выполненных исследований была установлена взаимосвязь величины потенциала катода, характера спектра переменных составляющих, скорости осаждения хрома и параметров индуктивно-емкостного устройства. В то же время оптимальные значения индуктивности и емкости при прочих равных условиях осаждения зависят от особенностей источников питания.

Указанные параметры, видимо, оказывают влияние на работу системы “источник питания – ванна”, в результате которой происходит изменение условий осаждения.

Известно, что при наложении переменного тока на постоянный из-за емкости двойного слоя возникает реактивное сопротивление, которое, как и активное, зависит от частоты [6, 7]. В этом случае при изменении, например, тока напряжение опаздывает в достижении своего стационарного значения [6]. Поэтому межфазная граница представляет собой комплексное сопротивление, а эквивалентом электрода является схема с нелинейными сосредоточенными параметрами.

Вместе с тем обычно фарадеевский процесс связывают только с активным сопротивлением, а перезарядку двойного слоя с емкостью, несмотря на то что эти процессы зависимы [6].

Для воздействия на процесс осаждения в таких условиях в работе [8] в цепь была подключена индуктивность, рассчитанная из условий резонанса, с дифференциальной емкостью для заданной частоты переменного тока, что способствовало росту более мелких и однородных кристаллов по сравнению с кристаллами, полученными только при постоянном токе или/и с наложением переменного тока.

Принимая во внимание, что вероятность элементарного акта и скорость электрохимического процесса в основном зависят от состояния реагентов в раствор, свойств электрода и электрического поля [9], а источники переменных составляющих могут иметь замедленный разряд, флуктуации реагентов в прикатодном пространстве, интенсивное выделение газов (водорода, кислорода) на электродах, условия перемешивания электролита и др. [10], становится понятной взаимосвязь поляризации катода и спектров переменных составляющих в наших опытах.

Поэтому можно предположить, что при оптимальных параметрах индуктивно-емкостного устройства возрастает активность электрохимического процесса, о чем свидетельствуют деполяризация катода и вид спектра, содержащего большее количество переменных составляющих, которые отличаются как по своей амплитуде, так и по частоте [10].

Эти условия осаждения способствуют увеличению выхода по току и скорости осаждения хрома, уменьшению шероховатости и неравномерности по толщине покрытий, а также формированию более совершенной структуры и повышению физико-механических свойств осадков [5]. Такой эффект вызван влиянием условий осаждения хрома на структуру электролита, формирование и свойства прикатодной пленки, а также на состояние поверхности электрода [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ваграмян А.Т., Жамагорцян М.А. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. М.: Наука, 1969. 197 с.
2. Гологан В.Ф., Бобанова Ж.И., Ивашку С.Х., Попов В.А., Мазур В.А. Особенности процесса гальванических покрытий в случае применения однофазного источника питания со встроенным индуктивно-емкостным устройством // Электронная обработка материалов. 2007. № 2. С. 12–16.
3. Гологан В.Ф., Бобанова Ж.И., Ивашку С.Х., Мазур В.А., Пушкашу Б.М. Особенности влияния параметров индуктивно-емкостного устройства на процесс никелирования // Электронная обработка материалов. 2007. № 5. С. 4–8.
4. А.с. 1621559 (СССР). Устройство для электрохимических процессов // Гологан В., Унгуриану В. 1990.
5. Гологан В.Ф., Ивашку С.Х. Особенности процесса хромирования при подключении к источнику питания индуктивно-емкостного устройства // Электролитические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей. Материалы II Международной научно-технической конференции, г. Кострома 24-27 сентября 2007. Кострома-Москва, 2007. С. 167–169.
6. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. М.: Metallurgy, 1978. 248 с.
7. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997.
8. Антонян С. Влияние совместного действия переменного и постоянного токов на морфологию, субмикроструктуру и физико-механические свойства никеля и меди. Автореф. дис. канд. тех. наук. Вильнюс, 1979. 16 с.
9. Фрумкин А.Н., Андреев В.Н., Богуславский Л.И. и др. Двойной слой и электродная кинетика. М.: Наука, 1981. 376 с.
10. Тягай В.А. Шумы электрохимических систем (обзор) // Электрохимия. Т.Х. Вып. 1. 1974. С. 3–24.

Поступила 17.01.08

Summary

The experimental data received at various parameters of the inductance-capacitor device are presented. It is possible to change kinetics and productivity of chromium plating process by varying inductance L and capacity C of the device keeping other conditions of electrolysis identically.
