

В.Г. Звонкий ^{*}, С.П. Ющенко ^{**}, А.И. Дикусар ^{*,**}

РАВНОМЕРНОСТЬ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ХРОМА ПРИ ОБРАБОТКЕ ДЛИННОМЕРНЫХ ДЕТАЛЕЙ ПОСТОЯННЫМ И ИМПУЛЬСНЫМ ТОКАМИ

** Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 октября, 128, г. Тирасполь, Молдова
** Институт прикладной физики АН РМ
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Молдова*

Специфические особенности процесса электроосаждения хрома – низкие значения выхода по току и возрастающая зависимость выхода по току от плотности тока – являются основными причинами низких рассеивающей и кроющей способностей электролитического хромирования [1, 2]. Применительно к обработке (хромированию) длинномерных деталей больших габаритов эти особенности могут приводить к существенной неравномерности электроосаждения и значительному удорожанию технологического процесса. Это связано с необходимостью дополнительной механической обработки, обеспечивающей равномерность толщины покрытия; нерациональным расходом реактивов; существенным повышением энергоемкости.

Неравномерность толщины покрытия плоских длинномерных деталей, хромирование которых осуществляется в «шахтных» ваннах в отсутствие перемешивания, обусловлена неравномерностью распределения локальных плотностей тока, усугубленной возрастающей зависимостью выхода по току от плотности тока. Неравномерность же распределения локальных плотностей тока в таких условиях обусловлена прежде всего газовыделением (водорода на катоде и кислорода на аноде). Вследствие этого локальная плотность тока в верхней части обрабатываемой поверхности существенно ниже, чем в нижней, что и обуславливает наблюдаемую неравномерность.

Следует отметить также, что в реальных условиях неравномерность толщины покрытия наблюдается не только в продольном, но и поперечном направлениях, что связано с особенностями первичного распределения тока и неравномерным распределением его локальных плотностей.

Совершенствование технологических процессов хромирования крупногабаритных длинномерных деталей требует разработки методов управления равномерностью электроосаждения. Среди них наибольшее применение нашли использование различного рода экранов и импульсное электроосаждение [1, 2]. В настоящей работе описаны результаты экспериментального исследования равномерности покрытий при хромировании длинномерных деталей из стали 45 в условиях использования электроосаждения постоянным и импульсным током.

Экспериментальная часть

Экспериментальное моделирование при обработке постоянным током. Основной задачей было определение оптимальных (с точки зрения равномерности электроосаждения) условий импульсной обработки. Эксперименты при постоянном токе использовались для сравнения; более детальное исследование электроосаждения при постоянном токе необходимо для выяснения таких особенностей хромирования, которые могут оказаться важными при разработке импульсных методов.

Электроосаждение проводили из стандартной ванны хромирования (250 г/л CrO_3 + 2,5 г/л H_2SO_4) при $T = 55^\circ\text{C}$. Образцы из стали 45 высотой 160, шириной $b = 15$ и толщиной

2 мм погружали в электролит на глубину $h = 150$ мм; боковые поверхности и тыльная сторона образца изолировались. Ванна хромирования представляла собой стеклянный сосуд объемом ~ 5 л (высотой 200 мм и диаметром 150 мм). Анод из сплава свинца с сурьмой (92 % Pb + 8 % Sb) располагался на расстоянии ~ 10 мм от катода. Термостатирование ванны осуществлялось с помощью змеевика, расположенного в нижней части ванны и через который протекала термостатирующая жидкость. Специальные измерения показали отсутствие перепадов объемной температуры в процессе осаждения.

После электролиза осуществляли контроль толщины покрытия с использованием магнитного толщиномера (МТ-30 Н). Замеры проводили по схеме, приведенной на рис. 1, в одиннадцати точках в центре и по краям образца. Расстояние между точкой 1 и верхним краем составляло 5 мм, расстояние между точками 10 и 11 – 10 мм, а между точками 1 – 10 по 15 мм (рис. 1). Измерение толщин осуществляли в центре и на краях образца (позиции Ц и К рис. 1). Приведенные ниже величины μ_k (для измерений на краях) представляют собой средние значения для левой и правой позиции.

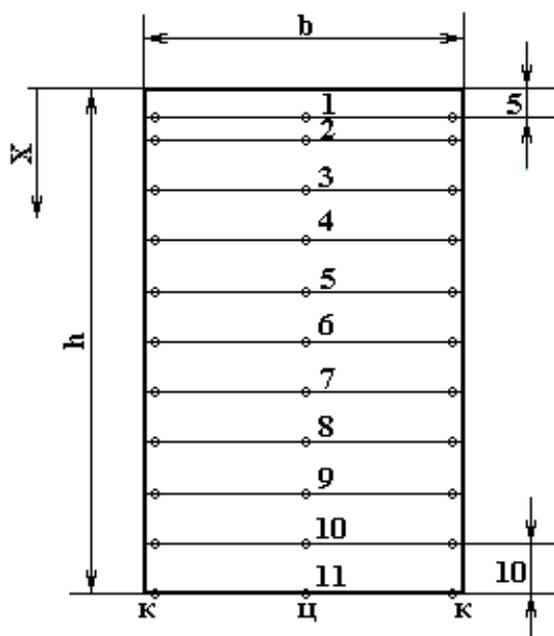


Рис. 1. Схема измерений толщин электроосажденного хрома

В некоторых случаях осуществляли изоляцию катодной поверхности (слоем изолятора, либо металла (фальш-катод, рис. 2). В этих случаях ширина обрабатываемой поверхности b' составляла 9 мм. Измерения на краях электродов проводили на расстоянии 1,5 мм от края.

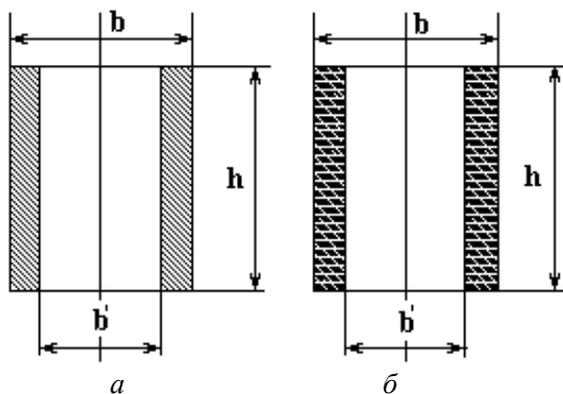


Рис. 2. Схема образцов с частичной изоляцией: а – катодной поверхности; б – частичной металлической изоляцией (фальш-катод)

В ряде измерений величина b' составляла $\sim 1,7$ мм; в этом случае распределение толщин исследовали только в продольном направлении.

Полученные результаты представлены в виде безразмерных зависимостей μ_x/μ_{cp} от x/h , где μ_{cp} определялось как среднее по длине образца, а x отсчитывалось от верхнего края образца, контактирующего с электролитом.

В соответствии с законом Фарадея

$$\mu_x = \frac{\varepsilon_x C \tau}{\rho} i_x, \quad (1)$$

где μ_x – локальное значение толщины покрытия, ε_x – локальное значение выхода металла по току, C – электрохимический эквивалент хрома (0,324 г/А ч), ρ – плотность хрома (7,19 г/см³), τ – время обработки, i_x – локальная плотность тока.

Из (1) может быть рассчитана (или определена экспериментально) скорость обработки V_x (мкм/ч):

$$V_x = \frac{\mu_x}{\tau} = \frac{\varepsilon C}{\rho} i_x \quad (2)$$

которая позволяет рассчитать i_x или ε_x , если известен выход по току (или i). Поскольку i , μ и ε могут изменяться как по обрабатываемой поверхности, так и во времени (с величиной пропущенного заряда), величина V_x также изменяется во времени и по обрабатываемой поверхности.

Моделирование при использовании импульсного тока. Применение импульсных режимов электроосаждения хрома осуществлялось практически в тех же условиях (состав ванны, температура, расположение электродов, отсутствие перемешивания), что и при обработке постоянным током. Исключение составили размеры обрабатываемой поверхности. При использовании импульсного тока ширина обрабатываемой поверхности b равнялась 1,7 мм, а ее общая площадь 2,5 см².

Как показано ниже, эксперименты на постоянном токе позволили заключить, что одним из основных условий повышения равномерности хромирования является увеличение скорости электроосаждения. Импульсное электроосаждение осуществляли при средней плотности тока i_{cp} , определяемой как:

$$i_{cp} = \frac{i_p \tau_p}{\tau_p + \tau_0} = \frac{i_p}{q}, \quad (3)$$

где i_p – плотность тока в импульсе, τ_p – длительность импульса, τ_0 – длительность паузы, $q = \frac{\tau_p + \tau_0}{\tau_p}$ – скважность.

В экспериментах использовали прямоугольные импульсы при $\tau_p = \tau_0$, ($q = 2$). Величина i_{cp} поддерживалась равной 1 А/см² ($\tau_p = \tau_0 = 20$ с). Использование более высоких плотностей тока вряд ли было возможным. Учитывая, что рост поверхностной температуры T_s по сравнению с объемной T_0 определяется как [3]:

$$\Delta T = T_s - T_0 = \frac{i(\eta + \pi)}{\alpha} \quad (4)$$

где η – перенапряжение, π – коэффициент Пельтье, α – коэффициент теплоотдачи). Приняв для оценочных расчетов $\alpha \sim 0,1$ Вт/см²·град, $i = 1$ А/см² и $\eta + \pi \approx 2$ В, получим $\Delta T = 20$ °С. Очевидно, эта оценка дает нижнюю границу повышения поверхностной температуры без учета джоулева разогрева в газожидкостном слое и неравномерности распределения плотностей тока.

Применение достаточно высоких длительностей импульсов (20 с) обусловлено результатами исследований [4 – 6], показавших, что существует принципиальная возможность наличия при импульсном электроосаждении падающей зависимости выхода по току от плотности тока в определенных условиях; максимальное значение ε при импульсном электролизе находится в секундном диапазоне длительностей.

Результаты и их обсуждение

Распределение локальных скоростей осаждения при постоянном токе. Обычно используемые плотности тока, при которых производится электроосаждение хрома из стандартного электролита, с целью получения защитных и износостойких покрытий 20 – 80 А/дм² (0,2 – 0,8 А/см²) при температуре 40 – 65°С [1, 2, 7]. Очевидно, что в соответствии с (1) в условиях увеличения ε_x с плотностью тока при росте средней плотности тока скорость осаждения будет увеличиваться (см. также уравнение (2)).

Неравномерность хромирования уменьшается с ростом скорости осаждения (рис. 3), причем в большей степени для краевых участков поверхности, где плотность тока повышена. Неравномерность электроосаждения оценивалась отношением μ_{\max} (максимальной толщины осадка) к $\mu_{\text{ср}}$ (средней толщине в продольном направлении (при изменении x/h)). Результаты, приведенные на рис. 3, получены при средних плотностях тока $0,15 - 0,3 \text{ А/см}^2$.

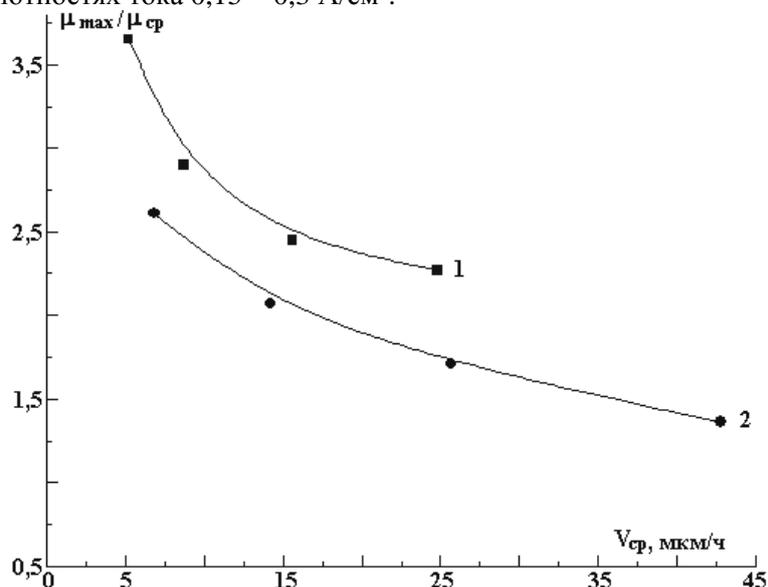


Рис. 3. Влияние скорости электроосаждения постоянным током на равномерность покрытия в центре (1) и по краям (2) обработанной поверхности

Следует отметить, что неоднородность осаждения имеет место, как в продольном (рис. 4,а), так и в поперечном направлениях (рис. 4,б) (неоднородность в поперечном направлении оценивалась отношением $\mu_{\kappa} / \mu_{\eta}$ (то есть отношение локальной толщины осадка в позиции K (рис. 1) к локальной толщине осадка в центре образца)). Данные рис. 4 также показывают, что неравномерность электроосаждения в первую очередь определяется его скоростью и уменьшается с увеличением последней (увеличение толщины осадка при росте x/h (рис. 4,а), что приводит к уменьшению неравномерности в продольном направлении (рис. 4,б) для случая изоляции, представленной на рис. 2,а. Использование металлического экрана (рис. 2,б) приводит к выравниванию электроосаждения в поперечном направлении (рис. 4,б, кривая 2) (вследствие выравнивания распределения локальных плотностей тока), но практически не сказывается на равномерности в продольном (рис. 4,а, кривая 2).

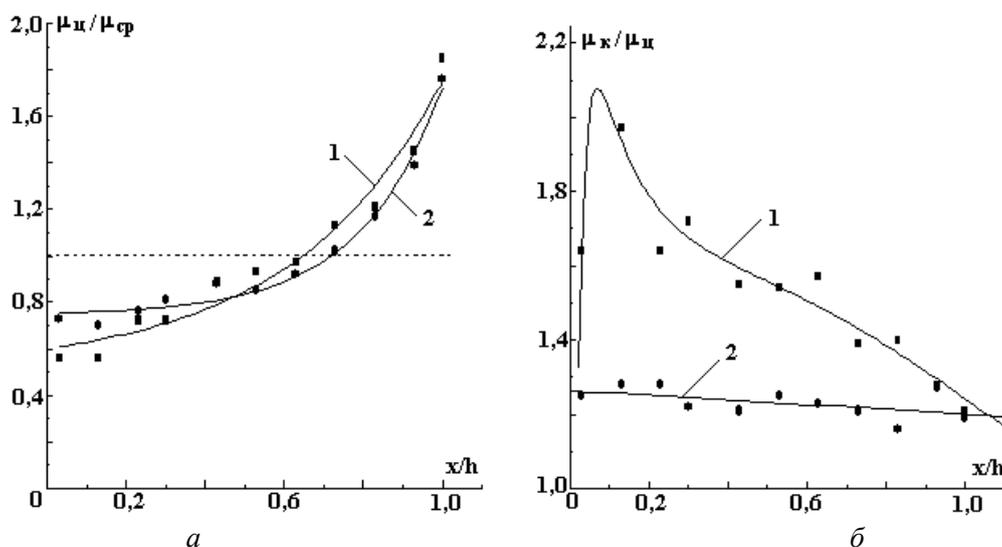


Рис. 4. Распределение скоростей электроосаждения в продольном (а) и поперечном (б) направлениях при использовании постоянного тока плотностью $0,3 \text{ А/см}^2$, изолирующего (1) и металлического (2) экранов; $\mu_{\text{ср}}^{\eta} = 62 \text{ мкм}$, $\mu_{\text{ср}}^{\kappa} = 91 \text{ мкм}$ (а); $\mu_{\text{ср}}^{\eta} = 68 \text{ мкм}$, $\mu_{\text{ср}}^{\kappa} = 84 \text{ мкм}$ (б)

Очевидно, что при обработке длинномерных деталей неравномерность электроосаждения в поперечном направлении может быть существенно снижена использованием металлической изоляции (фальш-катода), однако для ее устранения (или снижения) в продольном направлении необходимы иные методы.

Распределение локальных скоростей электроосаждения при использовании импульсного тока. Сравнение результатов распределения скоростей электроосаждения в продольном направлении показывает, что использование импульсного тока относительно больших длительностей (20 с) в сочетании с высокой скоростью осаждения (высокой средней анодной плотностью тока) позволяет эффективно управлять распределением скоростей (рис. 5). На рис. 5 приведены распределения толщин осадка при практически одинаковой средней толщине (53 ± 1 мкм). Использование импульсного тока приводит к существенному увеличению равномерности, однако рост толщины осадка (величины пропущенного заряда) сопровождается повышением неравномерности (рис. 6). На рис. 7 представлены зависимости среднеквадратичного отклонения σ и $\mu_{\max} / \mu_{\text{cp}}$ от величины пропущенного заряда, из которых видно как возрастает неравномерность в процессе роста толщины осадка.

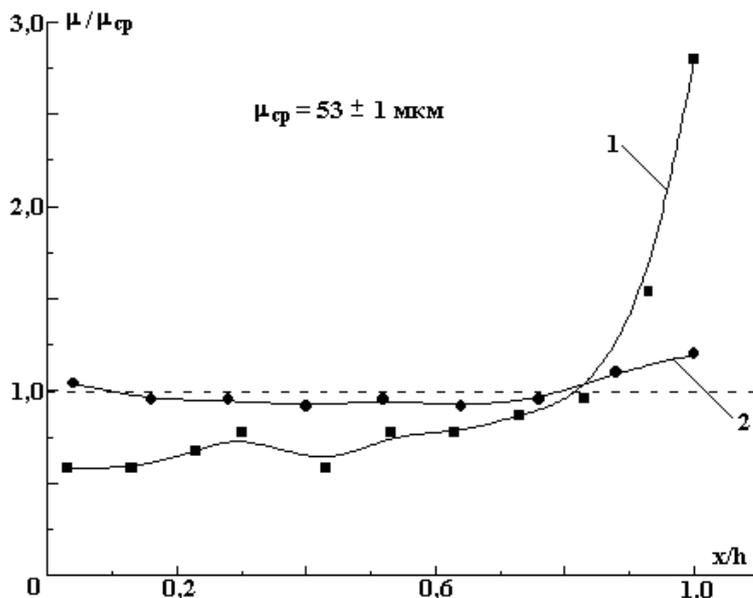


Рис. 5. Распределение толщин электроосажденного хрома в продольном направлении при использовании постоянного тока ($i_{\text{cp}} = 0,24 \text{ A/cm}^2$) (1) и импульсного в сочетании с высокой плотностью тока ($i_{\text{cp}} = 1 \text{ A/cm}^2$, $\tau_p = \tau_0 = 20 \text{ с}$, $q = 2$) (2)

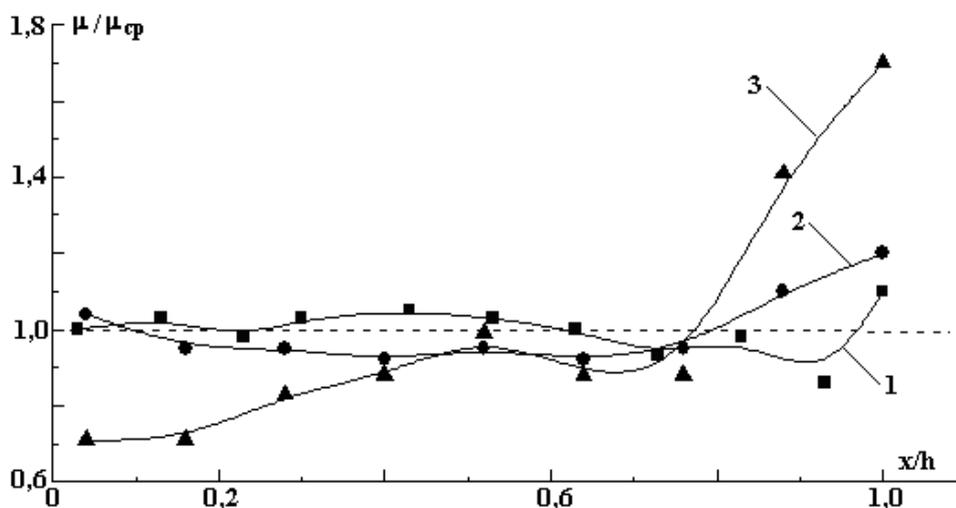


Рис. 6. Распределение толщин электроосажденного хрома в зависимости от величины пропущенного заряда при импульсной обработке; Q_a , А·час/см²: 1 (1), 2 (2), 3 (3); μ_{cp} , мкм: 40 (1), 55 (2), 57 (3)

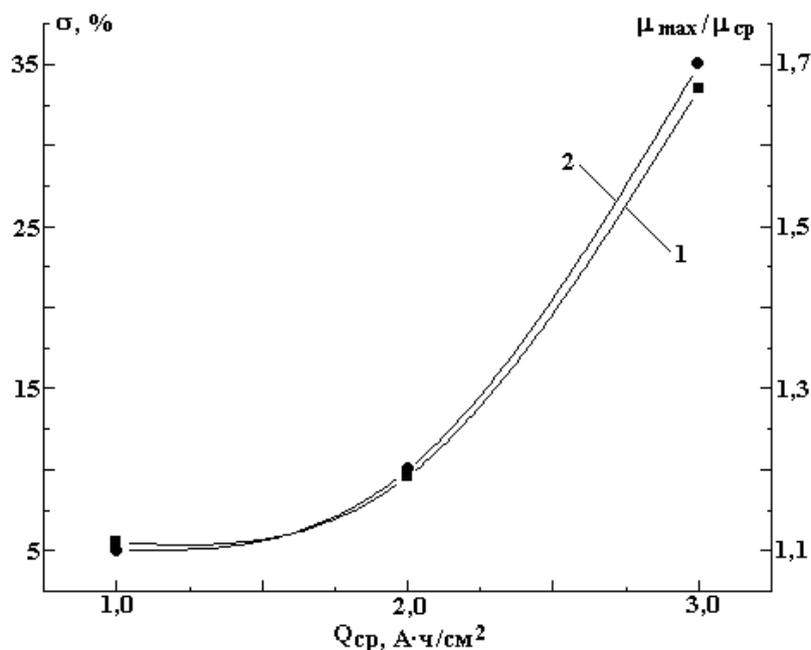


Рис. 7. Зависимость среднеквадратичного отклонения (1) и распределения толщин электроосажденного хрома (2) от величины пропущенного заряда при импульсном электроосаждении

Причиной увеличения неравномерности является снижение средней скорости электроосаждения во времени (рис. 8). Значения V_{cp} соответствуют рассчитанным по (2) за все время обработки (τ); при этом в качестве μ_x бралось μ_{cp} в продольном направлении (кривая 1 рис. 8), либо отношение $\Delta\mu_{cp} / \Delta\tau$ (V'_{cp}) в котором $\Delta\mu_{cp}$ и $\Delta\tau$ брались за каждый последующий час обработки. В процессе осаждения скорость падает более чем на порядок (кривая 2 рис. 8).

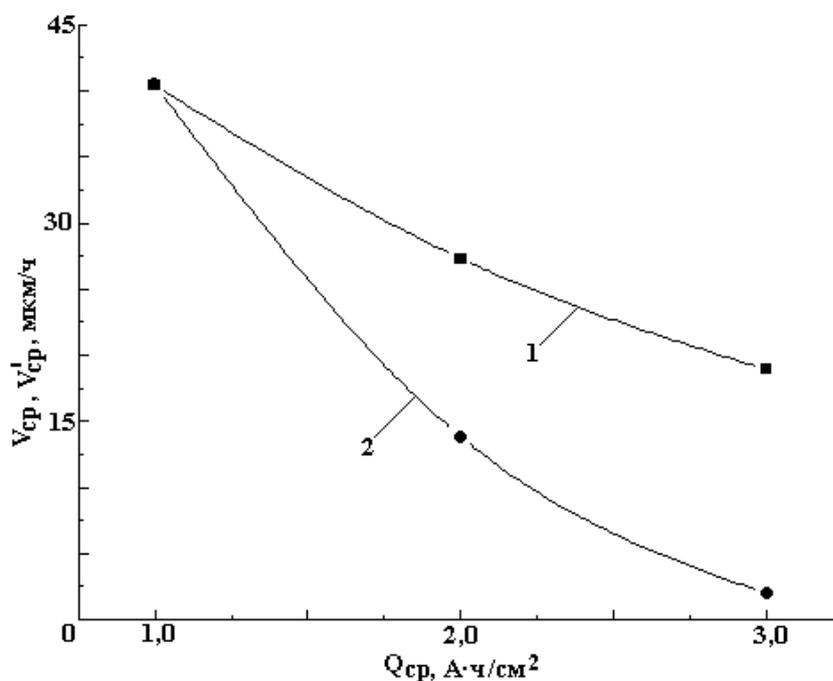


Рис. 8. Изменение скорости электроосаждения хрома при импульсной обработке в зависимости от величины пропущенного заряда при определении интегральной средней (1) и дифференциальной скорости осаждения (2)

Трудно дать однозначную трактовку наблюдаемому эффекту – снижению скорости электроосаждения во времени в импульсных условиях при использовании высоких средних плотностей тока. Однако наиболее вероятным, по нашему мнению, является отсутствие контроля и управления по-

верхностной температурой в этих условиях (при отсутствии перемешивания или потока электролита). Известно, что высокоскоростное осаждение хрома осуществляется, как правило, при наличии перемешивания или потока электролита (см., например, [8]). Наличие искусственной конвекции существенно снижает поверхностное выделение тепла и, как следствие, неравномерность распределения локальных плотностей тока и скоростей электроосаждения.

Заключение

Показано, что повышение равномерности скоростей электроосаждения хрома при электрохимической обработке длинномерных поверхностей из стандартного электролита в отсутствие перемешивания может быть достигнуто сочетанием использования высоких плотностей тока и его импульсного наложения. Предполагается, что наблюдаемое увеличение неравномерности электроосаждения во времени при использовании импульсных токов связано с особенностями поверхностного тепловыделения в этих условиях.

Авторы выражают благодарность профессору Ю.Д. Гамбургу за полезные обсуждения, а также студентам А.А. Багрию и Д.А. Иордану за помощь при выполнении экспериментальной части работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гриликес С.Я., Тихонов К.И.* Электролитические и химические покрытия // Теория и практика. Л., 1990.
2. *Mandich N.V.* Practical. Considerations in Bright and Hard Chromium Plating. Part IV. // Metal Finishing. 1999. V. 97. № 9. P. 79.
3. *Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н.* Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах. Кишинев, 1989.
4. *Chin D.T., Zhang H.A.* Study of Pulse Plating of Chromium. // Electrochim. Acta. 1986. V. 31. P. 299.
5. *Bobanova J.I., Tsintsaru N.I., Javgureanu V.N., Dikusar A.I.* Pulse Plating of Chromium // Buletinul Institutului Politehnic din Iași. 2002. T. XLVIII (LII) Supl. II. P. 139.
6. *Цынцару Н.И.* Импульсное электроосаждение хрома // Электронная обработка материалов. 2002. № 5. С. 18 – 21.
7. *Богорад Л.Я.* Хромирование. Л., 1984.
8. *Давыдов А.Д., Козак Е.* Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М., 1990.

Поступила 1.08.02

Summary

Uniformity of chromium electroplating of details with lengthy plate surfaces at relation height / width 10:1 from standard chromium bath without mixing was investigated. The possibility of considerable uniformity in longitudinal direction rise by use pulse plating (duration pulse 20 s, duty cycle 0,5) and high current densities ($i_{avg} = 1 \text{ A/cm}^2$) it is shown.
