

Процессы металлообработки, основанные на использовании электрических дуговых разрядов различных форм проявления и включающие в себя традиционные способы ЭО, РОД и плазменную обработку, образуют в своей совокупности ЭРО, обладающую широкими технологическими возможностями. Преимущества этих технологий, простота осуществления, достигнутый уровень разработок делают процессы ЭРО высокоэффективной альтернативой традиционным процессам обработки резанием и давлением. Объективно ЭРО – это следующий этап развития металлообработки, когда на смену «эры силы» приходит «эра тепла». При этом именно процесс РОД явился скачком, качественно новым этапом в развитии металлообработки в целом, поскольку изложенные преимущества процессов ЭРО возможно реализовать в полной мере лишь после появления РОД.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Носуленко В.И. Электрическая дуга в поперечном потоке среды-диэлектрика как источник тепла для новых технологий // Электронная обработка материалов. 2005. № 2.
2. А. с. 368965 СССР. М. Кл. В 23 Р 1/02. Способ электрофизической обработки металлов / В. И. Носуленко № 1223593/25-8; Заявлено 04.03.68.
3. Носуленко В.И. Розмірна обробка металів електричною дугою: Автореф. дис. д-ра техн. наук: 05.03.07 / Кіровоградський держ. техн. ун-т. Киев, 1999.

Поступила 10.05.04

#### Summary

The new high-performance way electrophysical sizing machining of metals distinguished of themes is circumscribed, that handling realize by a stationary electrical arc in a transversal stream of a fluid of the appropriate hydrodynamic performances. Is shown, that this process was by a qualitatively new stage in a development of metal working as a whole.

---

Н.И. Цынцару\*, И.В. Яковец\*\*, О.Ю. Келоглу\*, В.Г. Звонкий\*\*,  
С.П. Ющенко\*\*\*, А.И. Дикусар\*\*\*

### РАССЕИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СТАНДАРТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ХРОМИРОВАНИЯ ПРИ ОБРАБОТКЕ ПОСТОЯННЫМ И ИМПУЛЬСНЫМ ТОКАМИ

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

Важным технологическим показателем различных видов электрохимической обработки является распределение локальных скоростей, которое в свою очередь определяется распределением тока (локальных плотностей тока) по обрабатываемой поверхности.

Применительно к процессам электроосаждения, в частности электроосаждения хрома, таким показателем является так называемая рассеивающая способность (РС) электролита, под которой обычно понимается способность электролита (вернее, границы раздела в широком смысле, включая в это понятие и диффузионные слои) изменять первичное распределение тока, обусловленное только геометрическими параметрами. Другими словами, РС характеризует равномерность распределения тока и толщины осадка (скорости электроосаждения) по обрабатываемой поверхности.

Специфической особенностью процесса хромирования при постоянной плотности тока является возрастающая зависимость выхода по току от плотности тока, что приводит к низкой рассеивающей (высокой локализирующей) способности электролита.

---

© Цынцару Н.И., Яковец И.В., Келоглу О.Ю., Звонкий В.Г., Ющенко С.П., Дикусар А.И. // Электронная обработка материалов, 2005, № 1, С. 17–22.

Количественное экспериментальное определение РС обусловлено необходимостью прогнозирования поведения электрохимической системы в процессе электроосаждения. Применительно к электроосаждению хрома на постоянном токе наличие возрастающей зависимости выхода по току от плотности тока (а также газовыделения водорода на катоде и кислорода на аноде) приводит к тому, что наблюдаются отрицательные значения РС для этих условий [1].

В [2] предложен метод определения РС с использованием ячейки Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом (см. рис. 1). В этой электродной системе при определенных соотношениях геометрических параметров ячейки реализуется такое же первичное распределение тока, как и в классической ячейке Хулла. Использование такой ячейки для определения РС процесса хромирования позволяет количественно подойти к определению факторов, определяющих равномерность электроосаждения, и, как следствие, к созданию условий управления ею в процессе электроосаждения.

В настоящей работе исследованы процессы формирования равномерного распределения скоростей электроосаждения хрома из стандартного электролита измерением РС в ячейке Хулла с цилиндрическим электродом. В отличие от [2, 4] использовался не вращающийся, а неподвижный цилиндрический электрод, поскольку рассматривается поведение электрохимической системы в отсутствие перемешивания.

### Теоретический анализ

*Моделирование распределения скоростей электроосаждения хрома в ячейке Хулла с цилиндрическим электродом при возрастающей зависимости выхода по току от плотности тока.* С целью определения влияния наблюдаемой в условиях использования постоянного тока возрастающей зависимости выхода по току от плотности тока на распределение скоростей электроосаждения в ячейке

Хулла (и соответственно на РС) осуществлено численное моделирование распределения с применением зависимостей  $\eta$  (выхода по току) –  $i$  (плотность тока), представленных в [5], а также в [6, 7].

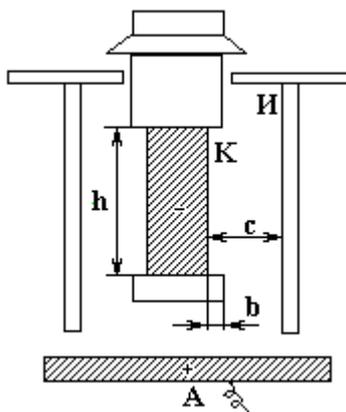


Рис. 1. Схема ячейки. К – катод, А – анод, И – изолирующая втулка, h – высота цилиндрического электрода (остальные пояснения в тексте)

Расчет проводился для значений  $W_a = 0,01$ .  $W_a$  – параметр Вагнера, определяемый как

$$W_a = \frac{b\chi}{i_{cp}h}, \quad (1)$$

где  $b$  – наклон поляризационной кривой,  $\chi$  – электропроводность электролита,  $i_{cp}$  – средняя плотность тока,  $h$  – характерный линейный размер (высота электрода). При расчете  $W_a$  по (1) использовались следующие значения:  $i_{cp} = 0,5 \text{ A/cm}^2$ ,  $h = 3 \text{ см}$  (именно такие значения в дальнейшем использованы и при экспериментальных измерениях РС),  $b = 0,1 \text{ В}$ ,  $\chi = 0,15 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . В отличие от  $i_{cp}$  и  $h$  значения  $b$  и  $\chi$  – модельные, причем подбирались такими, чтобы выполнялось условие  $W_a = 0,01$ , что соответствует первичному распределению тока. Специальными модельными расчетами показано, что при  $W_a = \text{const}$  варьирование значениями параметров, его определяющих, не приводит к изменению распределения толщин электроосажденных слоев.

Расчет распределения толщин осуществлялся с использованием соотношения, следующего из закона Фарадея:

$$\mu_l = \frac{\eta_l(i) C \tau i_l}{\rho} \quad (2)$$

здесь  $\mu_l$ ,  $i_l$ ,  $\eta_l$  – соответственно локальные толщина осадка, плотность тока и выход по току,  $\tau$  – время осаждения,  $C$  – электрохимический эквивалент,  $\rho$  – плотность металла.

Результаты расчета приведены на рис. 2.

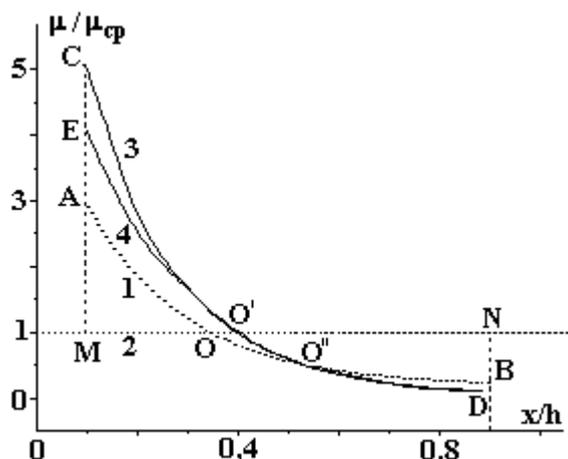


Рис. 2. Зависимость модельного распределения безразмерной толщины осадка от безразмерного расстояния по длине электрода при  $i_{cp} = 0,5 \text{ A/cm}^2$ ,  $W_a = 0,01$ : 1 – первичное распределение тока при отсутствии зависимости выхода по току от плотности тока; 2 – идеально равномерное распределение тока; 3 – распределение скоростей электроосаждения при зависимости выхода по току от плотности тока по [5]; 4 – распределение скоростей электроосаждения при зависимости выхода по току от плотности тока по [6, 7]

Расчет РС по данным рис. 2 согласно [8] должен осуществляться следующим образом:

$$PC = \frac{S_{OO'O'} - S_{ACO'O} - S_{O'BD}}{S_{AOM} + S_{ONB}} 100\% \quad (3)$$

для зависимости  $\eta(i)$  по [5], и соответственно

$$PC = \frac{S_{OO'O'} - S_{AEO'O} - S_{O'BD}}{S_{AOM} + S_{ONB}} 100\% \quad (4)$$

для зависимости  $\eta(i)$  по [6, 7], где  $S$  – площадь соответствующей фигуры на рис. 2. Из модельных расчетов видно, что, поскольку  $S_{ACO'O} + S_{O'BD} > S_{OO'O'}$ , а также  $S_{AEO'O} + S_{O'BD} > S_{OO'O'}$ , РС в обоих случаях будет иметь отрицательное значение. Полученные значения (РС = –53,7% по (3) и РС = –36,2% по (4)) показывают, насколько неоднородным является распределение скоростей в условиях экспериментально наблюдаемых зависимостей выхода по току от плотности тока при использовании постоянного тока.

### Методика эксперимента

Экспериментальное исследование распределения скоростей осаждения из стандартного электролита хромирования (250 г/л  $\text{CrO}_3$  + 2, 5 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) при  $T = 50^\circ\text{C}$  проводилось на цилиндрических образцах при следующих условиях: ячейка для измерения РС (рис. 1) состояла из цилиндрического электрода  $K$  радиусом  $r = 5$  мм и высотой  $h = 30$  см. Высота втулки  $II = 70$  мм, а ее нижний конец располагался на расстоянии  $\sim 20$  мм от дна ячейки. Верхняя и нижняя изолирующие втулки из фторопласта диаметром 16 мм и высотой 10 мм (нижняя втулка) и 50 мм (верхняя). Очевидно, что для этих геометрических размеров выполнялись все условия геометрического подобия [2]. Определение РС проводилось для значений безразмерной длины цилиндрического электрода в пределах  $0,1 \leq x/h \leq 0,9$ . Расчет РС осуществлялся измерением площадей, образованных кривыми  $\mu/\mu_{cp} - x/h$ , как показано в [2] (а также см. выше (3)–(4)).

Осаждение хрома проводилось в следующих условиях: постоянный ток – плотность тока  $i = 0,5 \text{ A/cm}^2$  при количестве пропущенного электричества  $Q = 1,25 \text{ A}\cdot\text{ч/cm}^2$ ; импульсный ток – средняя плотность тока  $i_{cp} = 0,5 \text{ A/cm}^2$  при количестве пропущенного электричества  $Q = 1,25 - 2,00 \text{ A}\cdot\text{ч/cm}^2$ , параметры импульсного тока: длительность импульса  $\tau_{имп} = 2$  с, скважность  $q = 4$ .

Использование указанных параметров импульсного тока обусловлено результатами, представленными в [5, 9].

В работах показано, что в секундном диапазоне длительностей импульсов возможны: повышение выхода по току (которое существенно выше при низких плотностях тока, чем при высоких); наличие падающей зависимости выхода по току от плотности тока. Повышение равномерности элект-

троосаждения хрома на длинномерные поверхности в импульсных условиях с несколько иными параметрами импульсного тока экспериментально продемонстрировано в [10].

### Результаты и обсуждение

*Распределение локальных скоростей осаждения и РС при использовании постоянного тока.* Экспериментальные данные по распределению скоростей осаждения (толщины осадка) из стандартного электролита хромирования в условиях постоянного тока представлены на рис. 3. Из экспериментально наблюдаемого распределения можно рассчитать РС следующим образом:

$$PC = \frac{S_{AOC} - S_{OLO'} + S_{LSO'} - S_{BDS}}{S_{AO'M} + S_{O'NB}} 100\% . \quad (5)$$

Полученное значение РС при  $Q = 1,25 \text{ А}\cdot\text{ч}/\text{см}^2$  ( $-2,8\%$ , см. таблицу) позволяет заключить, что измеренное в подобной электрохимической ячейке распределение более неравномерно, чем определяемое первичным распределением тока при отсутствии зависимости выхода по току от плотности тока. Кроме того, следует отметить, что в области низких плотностей тока (высокие значения  $x/h$ ) наблюдаемое распределение практически совпадает с модельным в предположении первичного распределения тока, а при высоких наблюдается снижение скорости осаждения (область ОС, рис. 3). Причиной этого, видимо, является падение выхода по току от плотности тока в области высоких  $i$ , что вызвано повышением поверхностной температуры при высоких плотностях тока [11]. Существенное влияние разогрева в условиях описываемых экспериментов подтверждается низкими значениями средних значений выхода по току (см. таблицу).

*Показатели скорости обработки и рассеивающей способности в зависимости от условий электроосаждения при  $i = 0,5 \text{ А}/\text{см}^2$*

| $Q, \text{ А}\cdot\text{ч}/\text{см}^2$ | Постоянный ток | Импульсный ток |      |      |
|---|----------------|----------------|------|------|
|   | 1,25           | 1,25           | 1,50 | 2,00 |
| $\mu_{\text{ср}}, \text{ мкм}$          | 22,4           | 27,6           | 44   | 44,6 |
| $\eta_{\text{ср}}, \%$                  | 4,0            | 4,9            | 6,5  | 5,0  |
| $V, \text{ мкм}/\text{мин}$             | 0,15           | 0,18           | 0,24 | 0,19 |
| РС, %                                   | -2,8           | 89,6           | 93,5 | 83,0 |

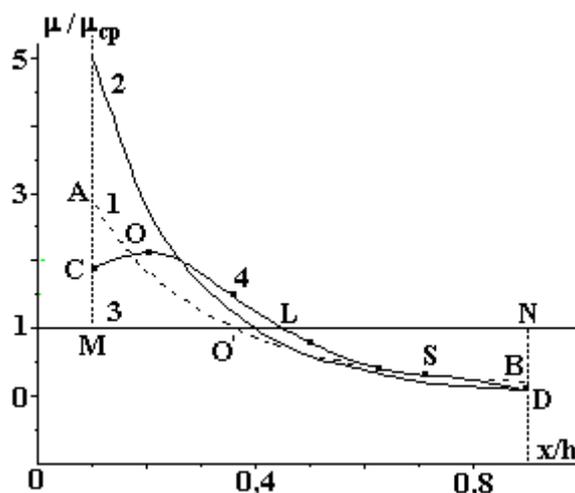


Рис. 3. Зависимость распределения безразмерной толщины осадка от безразмерного расстояния для электроосаждения хрома из стандартного хромового электролита при постоянной плотности тока  $i = 0,5 \text{ А}/\text{см}^2$  и  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ . 1 – распределение в условиях первичного распределения тока и отсутствия зависимости выхода по току от плотности тока; 2 – распределение при наличии зависимости выхода по току от плотности тока по [5]; 3 – идеально равномерное распределение тока; 4 – экспериментальное распределение, полученное на неподвижном цилиндрическом электроде

Следует обратить внимание также на то, что при использовании зависимости выхода по току от плотности тока, полученной на электродах относительно малой поверхности, до плотностей тока  $\sim 2 \text{ A/cm}^2$  падения выхода по току не наблюдается [5]. Согласно [11] оно отмечено только при более высоких  $i$ . В то же время, если судить по распределению, представленному на рис. 3, в условиях настоящего эксперимента снижение выхода по току наблюдается уже при  $i \sim 0,75 \text{ A/cm}^2$  (область ОС, рис. 3). Очевидно, это обусловлено наблюдаемым в [5] размерным эффектом (зависимость  $\eta-i$ , которая использована для модельных расчетов (см. рис. 3), получена на электродах малой поверхности в отличие от использованных в настоящем эксперименте).

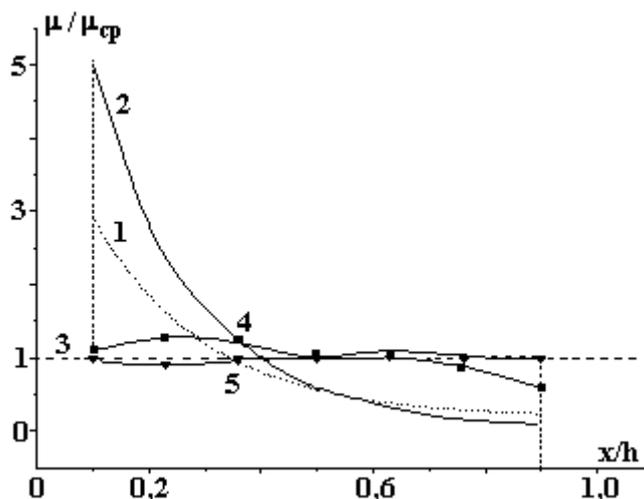


Рис. 4. Зависимость распределения безразмерной толщины осадка от безразмерного расстояния по длине электрода при импульсном электроосаждении хрома из стандартного хромового электролита при  $i_{ср} = 0,5 \text{ A/cm}^2$ ,  $q = 4$ ,  $\tau_{имп} = 2 \text{ с}$ : 4 –  $Q = 1,25 \text{ A}\cdot\text{ч/cm}^2$ ; 5 –  $Q = 1,5 \text{ A}\cdot\text{ч/cm}^2$  (остальные обозначения, как на рис. 3)

Распределение локальных скоростей осаждения и РС при использовании импульсного тока. Применение импульсных режимов (рис. 4) приводит к выравниванию распределения толщины осадков по сравнению с электроосаждением на постоянном токе при одной и той же средней плотности тока. Импульсный ток позволяет эффективно управлять распределением скоростей осаждения. На рис. 4 приведены распределения толщины осадка, которые близки к идеально равномерному распределению. Следует отметить, что в импульсных условиях возрастают по сравнению с постоянным током выход по току и скорость осаждения; выход по току и скорость осаждения практически не изменяются с увеличением  $Q$  ( $\eta_{ср} = 5,5 \pm 0,5\%$ ,  $V_{ср} = 0,20 \pm 0,03 \text{ мкм/мин}$ ) (см. таблицу). Однако, несмотря на то что выход по току выше наблюдаемого при постоянном токе, его значения являются низкими, что также является, видимо, следствием дополнительного поверхностного и объемного разогрева. Отмеченное ранее в импульсных условиях выравнивание распределения выхода по току от плотности тока [5] приводит к увеличению значений РС до  $89 \pm 3\%$  (см. таблицу).

#### Заключение

Использование метода определения рассеивающей способности (РС) электролита хромирования с применением ячейки типа ячейки Хулла с неподвижным цилиндрическим электродом позволило показать, что в отличие от электроосаждения на постоянном токе, при котором РС отрицательна, использование импульсного осаждения в секундном диапазоне длительностей импульса (скважность  $q = 4$ ,  $\tau_{имп} = 2 \text{ с}$ ) позволяет достичь значений РС  $\sim 90\%$ . Несмотря на то что в условиях использования данного метода определения РС выход по току при использовании постоянного тока снижается (очевидно, вследствие дополнительного тепловыделения), в исследованных импульсных условиях он выше, чем на постоянном токе.

Сравнение экспериментально определенных значений распределения скоростей с модельными расчетами в рамках первичного распределения тока и экспериментально измеренной зависимостью выхода по току от плотности тока ( $i$ ) показывает, что расхождение в области высоких  $i$  связано с дополнительным поверхностным тепловыделением, а также отмеченным в [5] размерным эффектом при хромировании с высокой плотностью тока.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лайнер В.И., Кудрявцев Н.Т. Основы гальваностегии. М., 1957.

2. Бобанова Ж.И., Ющенко С.П., Яковец И.В., Яхова Е.А., Дикусар А.И. Определение рассеивающей (локализирующей) способности электролитов при электрохимической обработке с использованием ячейки Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом // Электронная обработка материалов. 2000. № 6. С. 4–16.
3. Яковец И.В., Ющенко С.П., Дикусар А.И. Влияние катодной поляризуемости на рассеивающую способность электролита при интенсивных режимах электроосаждения в условиях смешанной кинетики // Там же. 2004. № 4. С. 4–9.
4. Дикусар А.И., Бобанова Ж.И., Ющенко С.П., Яковец И.В. Рассеивающая способность разбавленного медно-сульфатного электролита при интенсивных режимах электроосаждения // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 12. С. 1545–1550.
5. Цынцару Н.И., Бобанова Ж.И., Дикусар А.И. Влияние поверхностного тепловыделения на скорость хромирования при импульсном электроосаждении из стандартного электролита // Электронная обработка материалов. 2004. № 6. С. 4–10.
6. Chin D.-T., Zhang H.A. Study of Pulse Plating of Chromium // *Electrochim Acta*. 1986. V. 31. P. 299–305.
7. Звягинцева А.В., Бурдыкина Р.И. Проблемы хромирования и альтернативные покрытия никель–бор // Гальванотехника и обработка поверхности. 2003. Т. XI. № 2. С. 24–29.
8. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М., К., 1997.
9. Цынцару Н.И. Импульсное электроосаждение хрома // Электронная обработка материалов. 2002. № 5. С. 18–21.
10. Звонкий В.Г., Ющенко С.П., Дикусар А.И. Равномерность электроосаждения хрома при обработке длинномерных деталей постоянным и импульсными токами // Там же. 2003. № 2. С. 23–29.
11. Цынцару Н.И. Термокинетические явления при осаждении хрома из стандартного электролита // Там же. 2003. № 6. С. 15–18.

Поступила 06.08.04

### Summary

Using the method of determination of throwing power (*TP*) of electrolyte for chromium plating in cell like Hull cell with a motionless cylindrical electrode we demonstrated that use of pulse deposition (duty cycle = 0.25,  $\tau_{\text{pulse}} = 2$  s) allows to obtain values of *TP* ~ 90% unlike electrodeposition at direct current, at which *TP* is negative. In spite of the fact, that at use of the given method of *TP* determination the current efficiency decreases at direct current (obviously, due to additional heat evolution), it is higher under investigated pulse conditions, than at direct current. Comparison of experimentally determined values of rate distribution with modelling calculations within the framework of an initial current distribution and experimentally measured dependence of current efficiency on current density (*i*) demonstrates, that the divergence in the field of high *i* is connected with additional surface heat evolution, and also with dimensional effect (mentioned in earlier articles) at chromium plating with high current density.

---