

Электролит	Режим обработки		Скорость осаждения хрома, мкм/мин	Материал анодов
	Температура, °С	Плотность тока, А/м <sup>2</sup>		
Разведенный	45-60	4500-6000	0,6	Сплав свинец – сурьма (Sb до 8%) или свинец – олово (Sn до 10%)
	45-55	3000-4000	-	Свинец (для внутренних фигурных анодов), сталь (для внутренних анодов при хромировании узких отверстий)
Универсальный	45-55	2000-5500	0,2-0,7	Сплав свинец – сурьма (Sb до 8 %) или свинец – олово (Sn до 10%), свинец (для внутренних фигурных анодов), сталь (для внутренних анодов при хромировании узких отверстий)
Саморегулирующийся	55-60	5000-8000	1,0	Сплав свинец – олово (Sn до 10%)
	50-60	5000-8000	-	
	55-65	4000-8000	-	

Преимущества (Cr-6)	Преимущества (Cr-3)
<ul style="list-style-type: none"> <li>•Невысокая стоимость компонентов раствора</li> <li>•Малокомпонентный (двух- или трехкомпонентный) состав применяемого раствора</li> <li>•Высокая электропроводность раствора</li> <li>•Проведение процесса при относительно высокой объемной плотности тока (высокой удельной загрузке ванны)</li> <li>•Стабильность компонентного состава раствора при его эксплуатации</li> <li>•Устойчивость к высоким концентрациям (до 5–10 г/л) примесей катионов</li> <li>•Невысокие значения напряжения на ванне</li> <li>•Получение в одном и том же растворе покрытий с разными свойствами при варьировании только температуры и плотности тока</li> <li>•Отсутствует необходимость перемешивания раствора при нанесении покрытий</li> <li>•Отсутствует необходимость корректировки pH раствора</li> <li>•Применение анодов из неблагородных металлов</li> <li>•Низкая вероятность выхода из строя раствора и его залпового сброса</li> <li>•«Отработанность» технологии износостойкого хромирования и широкое распространение процесса в промышленности</li> <li>•Применение источников тока с низким выходным напряжением</li> <li>•Простота анализа состава раствора</li> <li>•Высокое качество покрытий</li> <li>•Получение покрытий, обладающих набором уникальных свойств (высокие микротвердость, жаростойкость, износостойкость, химическая стойкость к большинству кислот, щелочей и солей)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Использование менее токсичных соединений хрома (III), чем соединения хрома (VI)</li> <li>•Возможность использования растворов с меньшей концентрацией соединений хрома</li> <li>•Относительно невысокая рабочая температура раствора (менее 50 °С)</li> <li>•Высокая производительность процесса: на формирование одного атома покрытия расходуется три электрона; средний или высокий выход по току (кпд)</li> <li>•Относительно высокая рассеивающая способность</li> <li>•Сокращение затрат на охрану природы и здоровье персонала</li> <li>•Отказ от использования свинцовых анодов</li> <li>•Возможность получать осадки с низкой пористостью</li> <li>•Для отдельных растворов высокая износостойкость покрытий, выше, чем из электролитов на основе Cr(VI)</li> <li>•В отдельных случаях низкое наводороживание стальной основы</li> <li>•Высокая коррозионная стойкость покрытий</li> </ul>

•Хорошие декоративные свойства: блеск, цвет	
<b>Возможности(Cr-6)</b>	<b>Возможности(Cr-3)</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>•Снижения концентрации хромовой кислоты в растворе</li> <li>•Использования мембранного электролиза или ионного обмена для извлечения избытка катионов металлов</li> <li>•Создания замкнутого цикла водопотребления</li> <li>•Рекуперации хромовой кислоты из ванн улавливания конструирования технологического оборудования, предотвращающего эмиссию соединений Cr(VI) в рабочую воздушную зону и сточные воды</li> <li>•Автоматизации анализа и поддержания концентрации компонентов в заданных пределах</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Возможность интенсификации процесса за счет повышения плотности тока</li> <li>•Полное или частичное устранение недостатков электролита позволит сократить затраты на нанесение покрытия</li> <li>•Сокращение затрат на природоохранные мероприятия</li> <li>•Ожидание лояльности природоохранных, экологических и т.д. организаций и служб (в сравнении с использованием технологии на основе Cr(VI))</li> <li>•Снижение затрат на охрану труда персонала</li> </ul>

В радиоэлектронной промышленности чаще используется сплав олово-сурьма (до 0,5 масс. % Sb). Для осаждения сплава Sn-Sb в электролит оловянирования с разработанной блескообразующей композицией вводилась сурьма в виде комплекса с органическим веществом в количестве 0,2-1,0 г/л (по мет.). Использование сурьмы в виде комплексного соединения позволяет повысить химическую и электрохимическую стабильность электролита. Так, при электролизе и в процессе хранения электролита не происходят гидролиз сурьмы и ее контактное выделение на оловянных анодах. Разработанный электролит позволяет получать качественные покрытия сплавом олово-сурьма с содержанием сурьмы до 1,0 масс %.

Изучены характерные особенности поведения анодов из свинца и его сплавов в стандартном электролите хромирования в различных режимах, соответствующих его эксплуатации в промышленности. Показано, что поведение анодов при длительном непрерывном электролизе принципиально отличается от их поведения в условиях декоративного хромирования. Приведены возможные объяснения полученных результатов.

Электролитическое хромирование занимает особое место в гальванических производствах благодаря уникальным свойствам хромовых покрытий, таким как высокая твёрдость, износо- и коррозионная стойкость, декоративные качества.

В работе представлены результаты исследования поведения анодов из свинца и его сплавов в электролите хромирования ( $\text{CrO}_3$  - 250 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 2,5 г/л) в различных режимах, соответствующих его эксплуатации в промышленности.

В начале электролиза на свинцовых анодах образуется фазовая плёнка, состоящая в основном из нерастворимого диоксида свинца [1, 2]. В дальнейшем на поверхности этой плёнки протекают две основные анодные реакции – выделение кислорода и окисление ионов  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{Cr}^{6+}$ . При длительной эксплуатации свинцовых анодов образующаяся фазовая плёнка может частично опадать с поверхности электрода под действием пузырьков выделяющегося кислорода[1]. В результате при электролизе происходит постоянное отделение плёнки от поверхности, а также частичная её регенерация, при этом взвешивание анодов показывает убыль их массы. Установлено, что при рекомендуемой анодной плотности тока ( $i_a=20\text{-}25 \text{ A/дм}^2$ ) масса свинцового анода убывает с высокой скоростью, которая при непрерывном электролизе практически не изменяется во времени (рис.1).

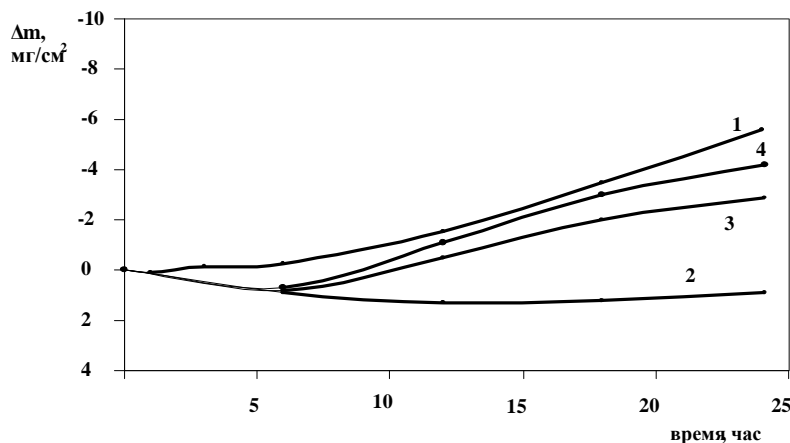


Рис. 1. Зависимость изменения массы свинца и свинцово-оловянных сплавов от времени электролиза.  $i_a=20\text{A/дм}^2$ ;  $T=50^\circ\text{C}$ . Состав электролита:  $\text{CrO}_3$  - 250 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 2,5 г/л. Материал анодов: 1 – Pb; 2 - Pb+5%Sn; 3 - Pb+10%Sn; 4 - Pb+20%Sn

При исследовании в аналогичных условиях сплава Pb-Sn (5%) было установлено, что на его поверхности также образуется плёнка PbO<sub>2</sub>. Однако она имеет мелкокристаллическую структуру и значительно более высокую прочность сцепления с основой. Количество шлама, образующегося в процессе электролиза, также мало. В результате в первые 4-6 часов электролиза происходит рост массы плёнки, а вес анодов увеличивается. В дальнейшем масса анода из сплава Pb-Sn (5%) остаётся практически неизменной. Следует отметить, что при повышении содержания олова в сплаве до 10-20% скорость разрушения анода резко возрастает и её величина становится сопоставима с аналогичным показателем для чистого свинца.

В промышленных условиях эксплуатации электролитов хромирования всегда имеет место чередование нахождения анодов в гальванической ванне под током и в бестоковом режиме. Особенно характерно такое чередование при декоративном хромировании, при котором время электролиза много меньше времени нахождения анодов в ванне без тока.

В ходе исследования моделировался один из возможных режимов работы анодов в ванне декоративного хромирования, т.е.  $T_{эл-за} = 1$  мин,  $T_{паузы} = 10$  мин. При этом определялось не только изменение массы образцов, но и величина напряжения на электрохимической ячейке. Поскольку исследования проводились в одинаковых режимах электролиза и в ячейке заданных размеров, то фиксируемое изменение напряжения на ячейке соответствует изменению электропроводности фазовой плёнки, т.е.  $\Delta U \approx \Delta E_{ф.п.}$ .

Характер поведения анодных материалов Pb и Pb-Sn (5%) в данных условиях процесса принципиально отличается от их поведения в режиме длительного непрерывного электролиза (рис.2).

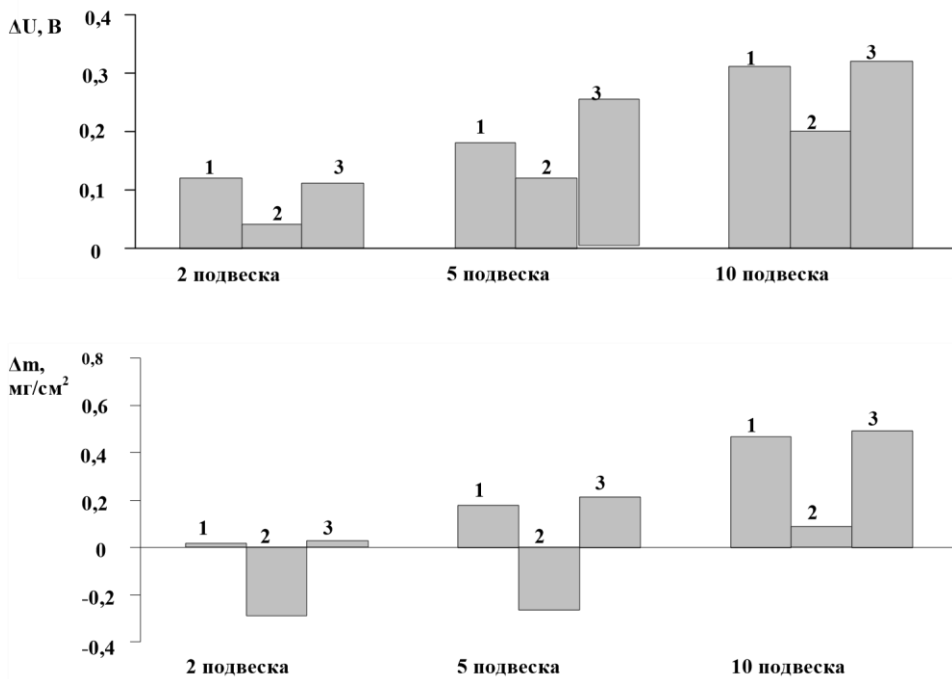


Рис. 2. Изменение напряжения на ячейке и массы анода в процессе декоративного хромирования. Состав электролита: CrO<sub>3</sub> - 250 г/л, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 2,5 г/л.  $i_a=20$ А/дм<sup>2</sup>; T=50°C. Время электролиза: 1 мин. Время паузы: 10 мин. Материал анодов: Pb 1 – до электролиза; 2 – после электролиза; 3 – после паузы.

Установлено, что при таких условиях эксплуатации (многократное повторение цикла "электролиз-пауза") наблюдается увеличение веса анодов. Это может быть объяснено образованием на поверхности металла в бестоковом режиме нерастворимых токонепроводящих хроматов [3]. Вместе с тем, непосредственно в процессе электролиза масса анода уменьшается, что связано с разрушением ранее образовавшейся хроматной плёнки под воздействием выделяющегося на аноде кислорода. Нарастание общего веса анода связано с неполной очисткой поверхности анода от хроматов, при этом образовавшаяся плёнка PbO<sub>2</sub> в основном сохраняется.

Таким образом, основным источником шлама в режиме декоративного хромирования, в отличие от режима длительного непрерывного электролиза, являются хроматы, удаляемые с поверхности анода пузырьками выделяющегося кислорода.

Эти данные согласуются с характером изменения напряжения на ячейке - образующиеся во время паузы токонепроводящие хроматы частично включаются в состав фазовой плёнки, тем самым снижая её электропроводность.

Изменение массы и напряжения для чистого свинца значительно выше, чем для сплава Pb-Sn(5%). Увеличение U во время электролиза на свинцовых анодах в 1,5-2 раза выше, чем на легированных, причем рост U на свинцовом аноде составляет порядка 0,15В за 10 циклов "электролиз-пауза", что в 3-4 раза больше аналогичного параметра для легированного анода. Проведенные измерения, а также визуальные наблюдения, позволяют сделать вывод о том, что в отличие от свинцового анода, хроматы, образующиеся на поверхности сплава Pb-Sn (5%), имеют плохое сцепление с основой и практически полностью удаляются с поверхности пузырьками кислорода.

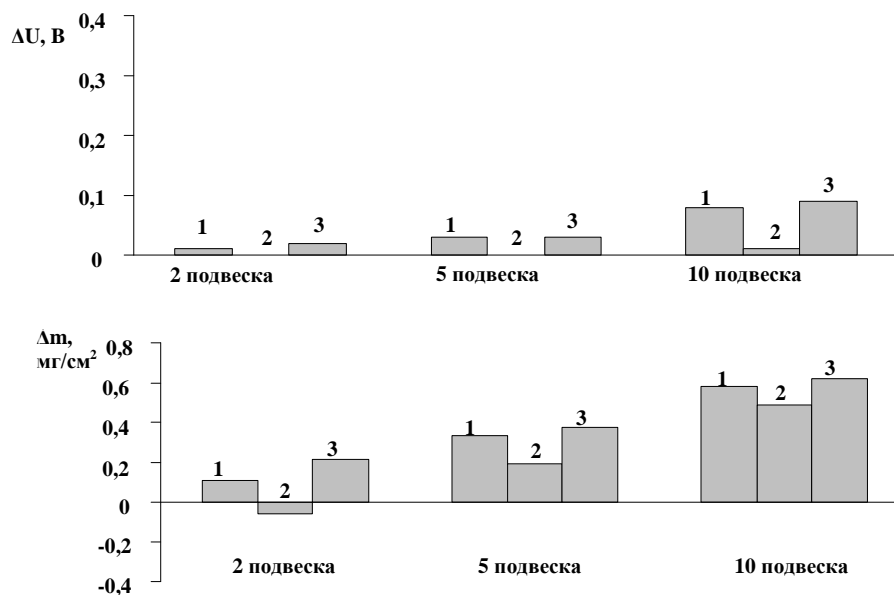


Рис. 3. Изменение напряжения на ячейке и массы анода в процессе декоративного хромирования. Состав электролита:  $\text{CrO}_3$  - 250 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 2,5 г/л.  $i_a=20\text{А/дм}^2$ ;  $T=50^\circ\text{C}$  Время электролиза: 1 минута. Время паузы: 10 минут. Материал анодов:  $\text{Pb}+5\%\text{Sn}$

1 – до электролиза; 2 – после электролиза; 3 – после паузы

Таким образом, полученные данные показывают преимущество применения анодов из сплава  $\text{Pb-Sn}$  (5%) при нанесении толстослойных покрытий, так и в технологии декоративного хромирования.