

Н.И. Цынцару, Ж.И. Бобанова, А.И. Дикусар

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ХРОМИРОВАНИЯ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ИЗ СТАНДАРТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

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

Импульсное электроосаждение хрома является методом, позволяющим управлять скоростью электроосаждения хрома, повышать рассеивающую способность (РС) электролита, влиять на структуру, а следовательно, на физико-механические свойства покрытий [1–4].

В работе [5] показано, что термокинетические эффекты, а именно поверхностное тепло-выделение, оказывают большое влияние на скорость осаждения, выход по току хрома и его зависимость от плотности тока, а следовательно, на формирование покрытий с заданными технологическими показателями. Влияние поверхностной температуры в [5] продемонстрировано на примере электроосаждения хрома постоянным током.

Настоящая работа посвящена анализу влияния термокинетических эффектов на скорость осаждения и зависимость выхода по току от плотности тока при импульсном электроосаждении в широком интервале параметров рабочих импульсов.

### **Методика эксперимента**

*Определение выхода по току и его зависимости от плотности тока и параметров импульсного электролиза.* В работе исследовалось импульсное электроосаждение хрома из стандартного хромового электролита (250 г/л CrO<sub>3</sub> и 2,5 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 50°C) с прямоугольными импульсами в интервале средних плотностей тока  $i_{avg}$  от 0,1 до 2 А/см<sup>2</sup> без перемешивания электролита (в условиях естественной конвекции). Осаждение осуществлялось на различные площади поверхности в варианте «хром по хрому». Предварительно из этого же электролита на медную подложку осаждался металлический хром толщиной 2–3 мкм, после чего проводился основной эксперимент. Для сравнения при заданной плотности тока осуществляли электроосаждение на постоянном токе.

Использовались круглые активные участки поверхности диаметром ~ 2–10 мм, а при высоких плотностях тока ~ 2–4 мм. Частичная изоляция поверхности осуществлялась самоклеющимися полимерными масками толщиной ~ 100 мкм. Рабочие электроды располагались параллельно стенке ванны перпендикулярно ее дну. В качестве анода использовали плоские свинцовые стержни.

Среднюю плотность тока определяли как:

$$i_{avg} = i_p / q, \quad (1)$$

где  $i_{avg}$  – средняя плотность импульсного тока,  $i_p$  – плотность тока в импульсе,  $q$  – скважность (отношение суммы длительностей импульса и паузы ( $\tau_p + \tau_i$ ) к длительности импульса  $\tau_p$ ). Использовались три значения  $q$ : 2, 4 и 8 в пределах изменения  $\tau_p$  от 0,1 до 20 с.

Методика измерения выхода по току не отличалась от описанной в [5]. Измерения проводились при изменении плотности пропущенного заряда от 252 до 1648 Кл/см<sup>2</sup> (при этом изменялась толщина электроосажденного хрома). В определенных пределах отношения величины пропущенного заряда к объему ванны  $Q$ , Кл/см<sup>3</sup> существенных изменений выхода по току не обнаружено. Так, после пропускания ~ 20 Кл/см<sup>3</sup> уменьшение выхода по току составляло ~ 10% от

номинальной величины. При существенно больших значениях  $Q$  снижение выхода по току  $\eta$ , видимо, по причине избытка трехвалентного хрома в электролите [6]. Ниже приведены данные, полученные при  $Q < 20$  Кл/см<sup>3</sup>. Стандартное отклонение для трех параллельных измерений в этих условиях составляло ~ 6% от средней величины.

Измерение поверхностной температуры проводились с использованием хромель-копелевой термопары, которая крепилась с тыльной стороны медной подложки. Фиксировалась разница температур без тока (что соответствовало величине объемной температуры) и при его наложении. В случае подачи импульсного тока при достаточно высоких  $\tau_p$  наблюдались осцилляции  $\Delta T_s = T_s - T_0$ , где  $T_s$  – температура поверхности;  $T_0$  – объемная температура. Типичные кривые зависимости  $\Delta T_s$  от времени приведены на рис. 1.

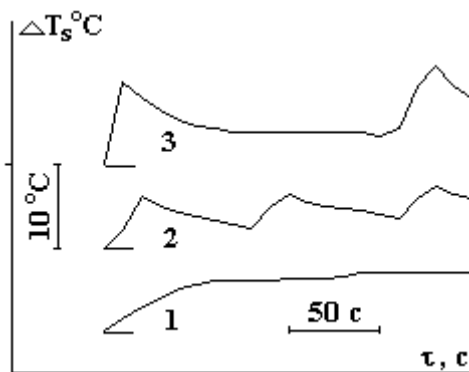


Рис. 1. Зависимость изменения поверхностной температуры от времени при электроосаждении хрома для различных длительностей импульсов и скважности. 1 –  $q = 4$ ,  $\tau_p = 1$  с; 2 –  $q = 4$ ,  $\tau_p = 20$  с; 3 –  $q = 8$ ,  $\tau_p = 20$  с

Известно, что  $\Delta T_s$  может иметь различную природу. Собственно величина поверхностной температуры (при пренебрежении величиной поверхностного тепловыделения в равновесных условиях, то есть теплом Пельтье) определяется следующим образом [7]:

$$\Delta T_s = i\eta^* / \alpha, \quad (2)$$

где  $i$  – плотность тока;  $\eta^*$  – перенапряжение электродной реакции;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи на границе электрод–раствор.

Если источник нагрева находится за пределами теплового пограничного слоя, может наблюдаться джоулев нагрев приэлектродной области, что приводит к дополнительному увеличению поверхностной температуры. В этом случае наблюдается зависимость  $\Delta T_s$  от размеров активной электродной поверхности при постоянной плотности поляризующего тока [7, с. 31]. Причиной подобной зависимости является то, что поверхностная температура в соответствии с (2) определяется плотностью тока  $i$ , а при джоулевом нагреве приэлектродной области она зависит от величины тока  $I$ . Величина же  $I$  различна при одной и той же плотности тока, но разной площади поверхности. Как видно из результатов табл. 1, именно такой эффект наблюдается в описываемых экспериментах.

Таблица 1. Влияние площади активной поверхности на значение  $\Delta T_s$  при  $i_{avg} = 1$  А/см<sup>2</sup> и  $q = 8$

№ п/п	Радиус активной поверхности $r$ , мм	Площадь поверхности $S$ , см <sup>2</sup>	$\tau_p$ , с	$\Delta T_s^{avg}$ , °C
1	1	0,031	0,1	5,0
2			1,0	5,0
3			10	4,0
4	2	0,125	0,1	12,5
5			1,0	8,0
6			10	7,7

Существует и другая причина наблюдаемого в эксперименте размерного эффекта, заключающаяся в том, что при малых площадях поверхности  $S$  становится заметным снижение средней толщины теплового пограничного слоя, а следовательно, увеличивается коэффициент теплоотдачи  $\alpha$ . В результате должно наблюдаться снижение  $\Delta T_s$  при уменьшении площади поверхности, что и фиксируется в эксперименте. Причины уменьшения  $\Delta T_s^{avg}$  при увеличении длительности импульса (а также паузы  $\tau_i$  при  $q = \text{const}$ ) обсуждаются ниже.

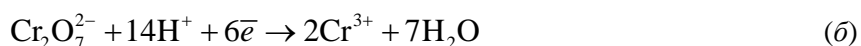
Изложенные методические особенности экспериментального исследования являются существенными для интерпретации данных, получаемых при электроосаждении хрома как на импульсном, так и на постоянном токе.

### Результаты и их обсуждение

Известно, что в водном растворе хромовой кислоты, содержащей в качестве катализатора ион  $\text{SO}_4^{2-}$ , хром осаждается из шестивалентного до металлического в соответствии со следующей суммарной электродной реакцией:



с равновесным потенциалом  $\varphi_p = 0,366$  В относительно нормального водородного электрода. Как показано в [2], реакция (a) имеет место только при достаточно высоких плотностях тока. Например, для концентрации хромовой кислоты в интервале 250–400 г/л  $\text{CrO}_3$  при 22°C она не происходит вплоть до плотности тока  $\sim 0,025$  А/см<sup>2</sup>, а при  $T = 65^\circ\text{C}$  и концентрации 400 г/л  $\text{CrO}_3$  – до плотности тока  $\sim 0,06$  А/см<sup>2</sup> [2]. В этих условиях при низких плотностях тока  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  восстанавливается до трехвалентного:



с равновесным существенно более положительным ( $\varphi_p = 1,477$  В) потенциалом. При относительно высоких плотностях тока (больших  $\sim 2,5 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>) на электродной поверхности наблюдается выделение водорода:



Очевидно, при низких плотностях тока единственной является электродная реакция (б), а при высоких наблюдается совместное выделение металлического хрома (a) и водорода (в). Известен ряд особенностей восстановления хрома до металлического состояния при высоких плотностях тока, то есть при совместном протекании реакций (a), (б) и (в). На первой из них при использовании постоянного тока наблюдается возрастающая зависимость выхода по току хрома от плотности тока. При увеличении плотности тока возрастает доля переносимого заряда реакцией (a) и уменьшается – (б) и (в). Общий выход по току реакций (a) – (в) равен 100% [2].

Другая особенность заключается в снижении выхода по току металла при увеличении объемной температуры [2, 5, 8]. Причина этого состоит в кинетических особенностях реакций (a) и (в). Протекание реакции (a) осложнено диффузией через поверхностную пленку достаточно сложной природы. Реакция (в) не имеет диффузионных ограничений, а следовательно, эти реакции имеют различные температурные коэффициенты скорости (существенно меньший для реакции (a), контролируемой диффузией через пленку). Поэтому при повышении объемной температуры скорость реакции (в) увеличивается в значительно большей степени, чем (a), что приводит к падению выхода по току хрома при увеличении объемной температуры.

*Результаты кулонометрических и температурных измерений.* Результаты измерений зависимости выхода хрома по току (в расчете на осаждение металлического хрома из шестивалентного, то есть в соответствии с реакцией (a)) от плотности тока при использовании постоянного тока представлены на рис. 2. Для сравнения здесь же приведены результаты работ [2, 9].

В [2] значения  $\eta$  получены при 22°C (для использованного в настоящей работе состава электролита). Представленные на рис. 2 результаты работы [2] получены экстраполяцией данных с учетом [5] по влиянию объемной температуры на выход хрома по току. Данные [9] достигнуты при несколько более высокой объемной температуре 57°C, но более низкой концентрации хромовой кислоты (100–150 г/л). Известно, что при увеличении объемной температуры наблюдается снижение  $\eta$ , а при разбавлении электролита – повышение выхода по току [2, 9].

Результаты настоящей работы при  $i < 1$  А/см<sup>2</sup> находятся в хорошем согласии с данными [2, 9]. Однако при больших плотностях тока наблюдается расхождение, что очевидно связано с размерным эффектом, о котором упоминалось. Поверхностная температура на электродах малой поверхности при одинаковой плотности тока ниже, чем на большой (для импульсных измерений это видно из табл. 1), а следовательно, выход по току на электродах малой поверхности должен быть выше. Размерный эффект не должен наблюдаться при условиях, когда поверхностное тепловыделение отсутствует, то есть при низких плотностях тока, что подтверждается экспериментально (см. табл. 2).

Как правило, в экспериментальных работах по хромированию не указывается площадь активной поверхности. В настоящей работе при использовании высоких плотностей тока

применялись электроды с малой электродной поверхностью ( $0,03-0,125 \text{ см}^2$ ), что, очевидно, существенно меньше использованных в [2, 9]. И, как следствие, достигались более высокие значения  $\eta$ .

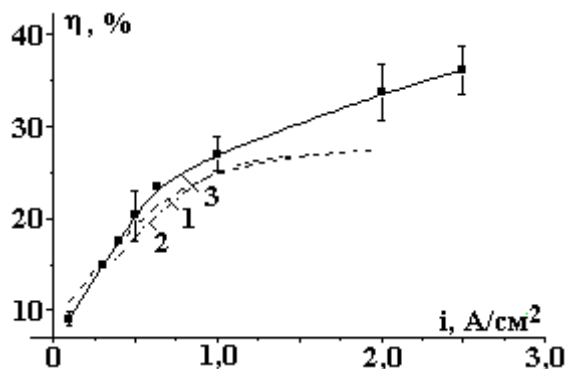


Рис. 2. Зависимость выхода по току от плотности тока при электроосаждении хрома в условиях постоянного тока. 1 – [2]; 2 – [9]; 3 – настоящая работа

Таблица 2. Влияние размеров поверхности электродов на выход по току хрома при использовании постоянного тока плотностью  $1 \text{ А/см}^2$

№ п/п	$S, \text{ см}^2$	$\eta, \%$
1	0,125	$24,4 \pm 2,0$
2	0,50	$17,4 \pm 0,3$

Результаты электроосаждения в импульсных условиях представлены на рис. 3–6. Для сравнения приведены и данные, полученные при использовании постоянного тока (на основе результатов, приведенных на рис. 2). При средних плотностях тока значения  $\eta$  при импульсных условиях превышают получаемые на постоянном токе для одинаковых средних плотностей тока. Это существенно отличает результаты настоящей работы, от полученных в [2], поскольку в ней наблюдался обратный эффект – импульсное электроосаждение снижало выход по току хрома по сравнению с осаждением на постоянном токе. Причина этого объясняется результатами [3], откуда следует, что в области миллисекундных длительностей (до значений  $\tau_p \sim 20 \text{ мс}$ ) выход по току хрома ниже, чем при постоянном токе, а при  $\tau_p > 20 \text{ мс}$  – выше. Данные же [2] относятся к миллисекундному диапазону, а настоящей работы – к существенно большим  $\tau_p$ .

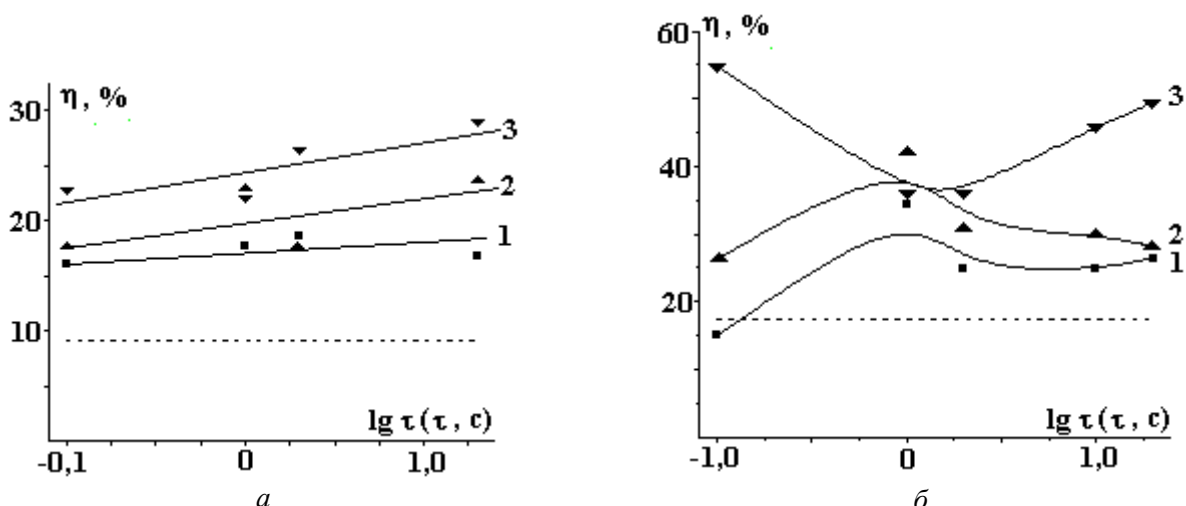


Рис. 3. Зависимость выхода по току от длительности импульса при  $i_{\text{avg}} = 0,1$  (а) и  $0,4 \text{ А/см}^2$  (б) в условиях импульсного электроосаждения хрома.  $q$ : 1 – 2; 2 – 4; 3 – 8.

Пунктиром показаны значения  $\eta$  на постоянном токе

Таким образом, на основе обобщения результатов [2, 3] и настоящей работы можно заключить, что повышение выхода по току при использовании импульсного тока по сравнению с постоянным наблюдается только при достаточно высоких длительностях импульса (в секундном

диапазоне). Связано это, видимо, с особенностями формирования (и разрушения) поверхностной пленки, через которую происходит электроосаждение хрома.

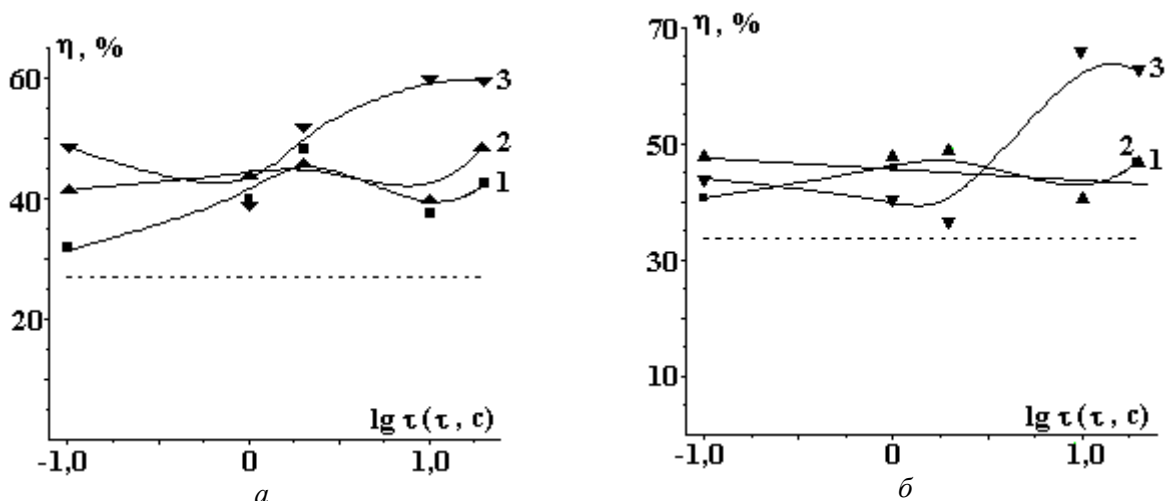


Рис. 4. Зависимость выхода по току от длительности импульса при  $i_{avg} = 1$  (а) и  $2 \text{ A/cm}^2$  (б) в условиях импульсного электроосаждения хрома.  $q$ : 1 – 2; 2 – 4; 3 – 8. Пунктиром показаны значения  $\eta$  на постоянном токе

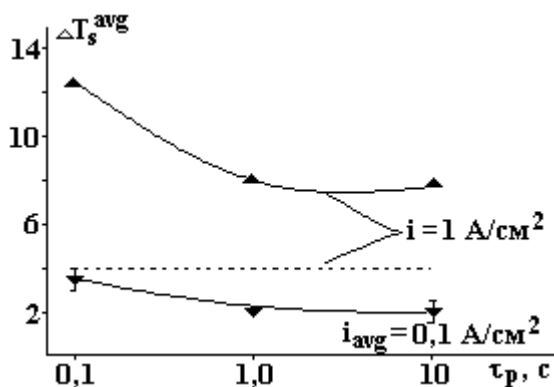


Рис. 5. Зависимость изменения средней поверхностной температуры от длительности импульсов при электроосаждении хрома для различных плотностей тока и  $q = 8$ . Пунктиром показано значение  $\Delta T_s$  при постоянной плотности тока  $i = 1 \text{ A/cm}^2$

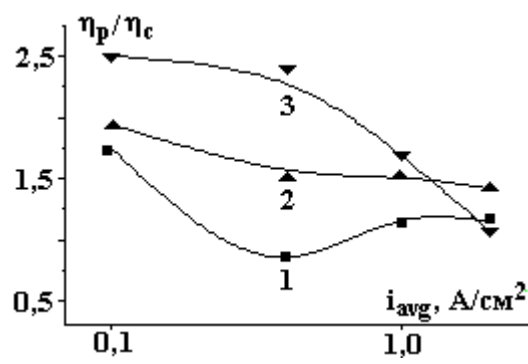


Рис. 6. Зависимость отношения выхода по току при импульсном электролизе  $\eta_p$  к выходу по току на постоянном токе  $\eta_c$  от средней плотности тока при длительности импульса  $0,1 \text{ c}$ .  $q$ : 1 – 2; 2 – 4; 3 – 8

Выход по току возрастает не только при увеличении  $\tau_p$ , но и, как правило, при росте  $q$  (рис. 3 и 4). Для этого есть, как минимум, две причины. Во-первых, при увеличении  $q$  электроосаждение происходит при более высоких  $i$  (при тех же средних плотностях тока), а увеличение плотности тока при заданной объемной температуре приводит к увеличению  $\eta$ . Во-вторых, наибольшее повышение  $\eta$  при высоких плотностях  $q$  наблюдается при достаточно больших  $\tau_p$  (и  $\tau_i$ ) (рис. 3 и 4). Очевидно, это связано с меньшими средними поверхностными температурами в этих условиях (табл. 1, рис. 5).

На рис. 6 и 7 представлены значения относительного увеличения выхода по току в импульсных условиях по отношению к выходу по току на постоянном токе  $\eta_p/\eta_c$  при различных длительностях импульсного тока и скажностях  $q$ . Видно, что наблюдается уменьшение этого отношения при повышении средней плотности импульсного тока.

О влиянии особенностей поверхностного тепловыделения на скорость хромирования и ее зависимость от параметров импульсного тока. Размерный эффект при электроосаждении хрома.

Сравнение результатов, приведенных на рис. 6 и 7, с представленными на рис. 5 (в сочетании с результатами [5]), позволяет заключить, что основной причиной уменьшения  $\eta_p/\eta_c$  с увеличением  $i_{avg}$  является повышение поверхностной температуры при росте средней плотности тока. Фактически данные рис. 6 и 7 свидетельствуют о выравнивании зависимости выхода по току от плотности тока в

импульсных условиях по сравнению с обработкой на постоянном токе, то есть о повышении рассеивающей и кроющей способностей электролита при обработке в импульсных условиях (в секундном диапазоне длительностей). Это, в частности, экспериментально показано в [4], где также отмечено, что основной причиной наблюдаемых эффектов является поверхностное тепловыделение, что подтверждается результатами настоящего исследования.

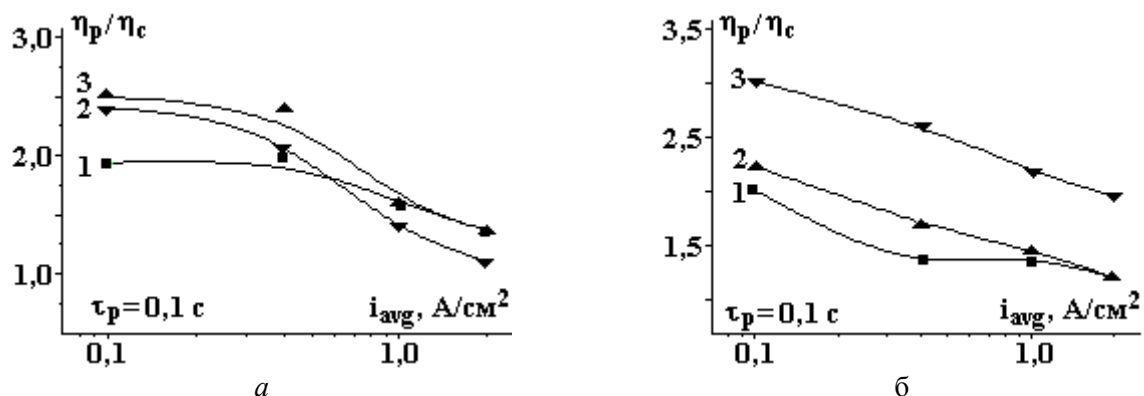


Рис. 7. Зависимость отношения выхода по току при импульсном электролизе  $\eta_p$  к выходу по току на постоянном токе  $\eta_c$  от средней плотности тока при длительности импульса 1 (а) и 10 (б) с.  $q$ : 1 – 2; 2 – 4; 3 – 8

Повышение выхода по току хрома при импульсном хромировании связано прежде всего с тем, что в импульсных условиях выход по току выше вследствие того, что осаждение имеет место при более высоких  $i$ . Но это происходит только при относительно низких плотностях тока, при которых роль поверхностного тепловыделения пренебрежимо мала. При высоких же  $i$  осаждение в импульсных условиях приводит к достижению более высоких поверхностных температур, чем при использовании постоянного тока. Так, при  $i = 1 \text{ A/cm}^2$  среднее значение  $\Delta T_s \sim 4^\circ\text{C}$  при обработке на постоянном токе [5]. В то же время при  $i_{avg} = 1 \text{ A/cm}^2$   $\Delta T_s$  в 2–3 раза выше в условиях импульсного электроосаждения (рис. 5). Именно по этой причине зависимость выхода по току от плотности тока должна выравниваться в импульсных условиях (см. рис. 6 и 7), а это, в свою очередь, приводит к повышению равномерности электроосаждения, если его проводить: а) при высоких средних  $i$ , б) при длительностях импульсов в секундном диапазоне [4].

При этом следует учитывать, что при одной и той же средней плотности тока  $\Delta T_s$  зависит от длительности импульса (или паузы) при постоянном  $q$  (рис. 5, табл. 1). При малых  $\tau_p$  ( $\sim 0,1 \text{ с}$ )  $\Delta T_s$  существенно выше наблюдаемого в секундном диапазоне. Очевидно, при длительной паузе ( $\tau_i$ ) электрод успевает «остыть», что снижает среднее значение  $\Delta T_s$ . Любое же изменение  $\Delta T_s$  сказывается на выходе по току, как указывалось выше, вследствие кинетических особенностей реакций восстановления хрома и водорода.

Особую роль в импульсном электроосаждении должен играть обнаруженный размерный эффект, при котором скорость осаждения зависит от размеров электродной поверхности. Очевидно, он должен наблюдаться только при наличии поверхностного выделения тепла. При этом определяющую роль в проявлении «макроэффекта» или «микроэффекта», играет основная причина, вызывающая его. Таких причин, как указывалось, может быть две: джоулев нагрев приэлектродной области и зависимость средней толщины теплового пограничного слоя от размеров поверхности. Если определяющим является первый источник нагрева, а исключать его нельзя вследствие наличия специфической поверхностной пленки при электроосаждении хрома, то должен наблюдаться «макроэффект», во втором же случае размерный эффект должен проявляться только на относительно малых размерах поверхности. Учитывая, что нами использовались электродные поверхности малой площади, видимо, играли роль оба фактора. Дополнительные исследования должны ответить на вопрос, в какой степени этот эффект может проявляться на больших электродных поверхностях.

Полученные результаты указывают на определяющую роль взаимосвязи «поверхностно выделяющееся тепло» (включая джоулев нагрев приэлектродных областей) – скорость электроосаждения хрома в управлении процессом хромирования в импульсных условиях и достижении требуемых технологических показателей обработки.

#### Заключение

Экспериментально исследованы зависимости выхода по току хрома ( $\eta$ ) от различных параметров импульсного тока (длительности  $\tau_p$ , скважности  $q$ , средней плотности тока  $i_{avg}$ ) при

обработке прямоугольными униполярными импульсами ( $i_{avg} = 0,1 - 2 \text{ A/cm}^2$ ,  $\tau_p = 0,1 - 20 \text{ с}$ ,  $q = 2 - 8$ ) в условиях электроосаждения из стандартного хромового электролита при  $T_0 = 50^\circ\text{C}$  и контроле изменений поверхностной температуры. Показано, что в исследуемом диапазоне длительностей и плотностей тока рост поверхностной температуры при повышении  $i$  является фактором, влияющим на: степень увеличения  $\eta$  в импульсных условиях; зависимость выхода по току от плотности тока. Установлено, что при одной и той же средней плотности тока поверхностная температура зависит от длительности импульса (паузы). Обнаружен размерный эффект скорости хромирования (зависимость выхода по току хрома от размеров электродной поверхности), который является следствием поверхностного выделения тепла.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Аджиев Б.У., Сакмаров В.М., Соловьева З.А.* О некоторых свойствах электрохимического хрома, осажденного импульсным током // *Электрохимия*. 1976. Т. 12. № 4. С. 580 – 582.
2. *Chin D.-T., Zhang H.A.* Study of Pulse Plating of Chromium // *Electrochim Acta*. 1986. V. 31. P. 299 – 305.
3. *Цынцару Н.И.* Импульсное электроосаждение хрома // *Электронная обработка материалов*. 2002. № 5. С. 23 – 29.
4. *Звонкий В.Г., Ющенко С.П., Дикусар А.И.* Равномерность электроосаждения хрома при обработке длиномерных деталей постоянным и импульсными токами // *Там же*. 2003. № 2. С. 23 – 29.
5. *Цынцару Н.И.* Термокинетические явления при осаждении хрома из стандартного электролита // *Там же*. 2003. № 6. С. 15 – 18.
6. *Солодкова Л.Н.* Какова польза или вред наличия трехвалентного хрома в электролите // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2003. Т. XI. № 4. С. 52 – 53.
7. *Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.И.* Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах. Кишинев, 1989.
8. *Лайнер В.И., Кудрявцев Н.Т.* Основы гальваностегии. М., 1957.
9. *Звягинцева А.В., Бурдыкина Р.И.* Проблемы хромирования и альтернативные покрытия никель–бор // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2003. Т. XI. № 2. С. 24 – 29.

*Поступила 24.03.04*

## Summary

A study of the pulse plating of chromium from standard chromic electrolyte in the regime of rectangular unipolar pulses ( $i_{avg} = 0.1-2.0 \text{ A/cm}^2$ ,  $\tau_p = 0.1-20 \text{ s}$ , 12.5 – 50.0% duty cycle) at  $T_0 = 50^\circ\text{C}$  has been conducted. Under these conditions we investigated dependence of a current efficiency of chromium  $\eta$  from different parameters of a pulse current (duration  $\tau_p$ , duty cycle (%), average current density  $i_{avg}$ ), controlling changes of the surface temperature. The results indicate that growth of surface temperature at the increase of  $i$ , in the range of applied pulse durations and current densities, is the factor influencing on: a degree of enhancement of  $\eta$  under pulse conditions; dependence of a current efficiency on current density. We demonstrate that the surface temperature depends on pulse duration (pause) at the same average current densities. The dimensional effect of rate of plating of chromium has been discovered (dependence of a current efficiency of chromium on the size of electrode surface). It is shown, that this effect is caused by the surface heat evolution.