

Irkut. region. otd-nija Akad. nauk vyssh. shk. Ros. Federacii. 2006. № 2. P. 100-104.

2. Yanyushkin A.S., Popov V.Yu., Petrov N.P., Rychkov D.A. Increasing efficiency in the processing of high-composite materials // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Estestvennye i inzhenernye nauki. 2013. Vol. 1. P. 146-149.

3. Yanyushkin A.S., Popov V.Yu., Vasilev E.V., Popov A.Yu. Combined electric diamond grinding of the tool steel // Bratsk, BrGU, 2009, 228 p.

4. Popov V.Yu. Improving the quality of products of tool steel in electric diamond grinding // Dissertation for the degree of Candidate of Technical Science. Bratsk, 2002. 159 p.

5. Yanyushkin A.S., Arkhipov P.V., Toropov V.A. Mechanism of loading process of grinding wheels // Vestn. mashinostroenija. 2009. № 3. P. 62-69.

6. Yanyushkin A.S., Popov V.Yu. Diamond wheel surface after electric diamond grinding of high-speed steel // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Estestvennye i inzhenernye nauki. 2002. Vol. 2. P. 146-151.

7. Popov V.Yu., Yanyushkin A.S. Study of the surface of diamond wheels after combined electric diamond grinding of the tool steel // Tehnologija mashinostroenija. 2013. № 11. P. 26-30.

8. Popov V.Yu., Bolshakov I.M., Guglin G.S., Rasputin E.V. Study of loading process of diamond grinding wheels for metal bond in the processing high-speed steel R6M5 // Mehaniki XXI veku. 2010. № 9. P. 101-104.

9. Yanyushkin A.S., Medvedeva O.I., Yanyushkin S.A., Popov V.Yu. Physical-chemical interaction of the tool and the processed materials under combined electrochemical grinding // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Estestvennye i inzhenernye nauki. 2012, P. 183-190.

10. Yanyushkin A.S., Popov V.Yu., Yanyushkin R.A. Elements of the modernization of grinding machines for the processes of electric diamond grinding // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Estestvennye i inzhenernye nauki. 2000. Vol. 1. P. 189-190.

11. Yanyushkin A.S., Popov V.Yu., Suriev A.A., Yanpolskiy V.V. Strain-gage installation for measuring small forces in electric diamond grinding: pat. 2210749. Rus. Federation; decl. 13.06.01; № 2001116429, publ. 20.08.2003.

12. Yanyushkin A.S., Popov V.Yu., Suriev A.A., Yanpolskiy V.V. A device for measuring small forces in electric diamond grinding: pat. 22115641. Rus. Federation; decl. 13.06.01; № 2001116428; publ. 10.11.2003.

13. Yanyushkin A.S., Lobanov D.V., Rychkov D.A., Popov V.Yu., Suriev A.A., Arkhipov P.V., Losev E.D., Yakovets A.V., Cheremnih A.S. Cathode design for wheel dressing in combined electric diamond grinding: pat. 2446039. Rus. Federation; decl. 25.03.10; № 2010111574; publ. 27.03.2012.

14. Yanyushkin A.S., Eresko S.P., Lobanov D.V., Suriev A.A., Kuznetsov A.M. A device for combined electric diamond grinding with continuous wheel dressing: pat. 2239525 C1. Rus. Federation; decl. 25.02.03; № 2003105413/02; publ. 10.11.2004.

15. Lobanov D.V., Yanyushkin A.S., Rychkov D.A., Petrov N.P. Optimal organization of tools for machining composites // Russian Engineering Research. 2011. Vol. 31. № 2. P. 156-157.

УДК 621.357

Исследование процесса хромирования с добавками ионов металлов

Б.Н. Михайлов^a, Р.В. Михайлов^b

Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет, Лермонтова 83, Иркутск, Россия

^abornik39@mail.ru, ^bromanirk2009@mail.ru

Статья поступила 07.12.2013, принята 09.02.2014

Исследован процесс хромирования из электролитов на основе соединений Cr^{6+} с добавками ионов металлов, рекомендуемый для использования на предприятиях машино-, автомобиле- и приборостроения. Определена зависимость основных технологических показателей – выхода по току и рассеивающей способности электролита от его температуры, концентрации добавки и катодной плотности тока с использованием потенциостата «ПИ-50-1» в гальваностатическом режиме, пятисекционной ячейки Хулла и гравиметрического метода. Определена зависимость микротвердости, маслоемкости и величины внутренних напряжений хромовых покрытий от технологических параметров процесса электроосаждения. Показана высокая износостойкость покрытий из данных электролитов. Рекомендуемые нами электролиты более «чисты» в экологическом плане, т. к. обеспечивают снижение выноса Cr^{6+} в атмосферу по сравнению с универсальным электролитом хромирования вследствие более высокого выхода по току и пониженной температуры электролиза. Их использование обеспечивает ресурсосбережение дефицитного хрома и снижение удельного расхода электроэнергии.

Ключевые слова: электроосаждение, хром, покрытия, характеристики, гравиметрия.

Research of chrome-plating process with addition of metal ions

B.N. Mikhailov^a, R.V. Mikhailov^b

National Research Irkutsk State Technical University, 83 Lermontov St., Irkutsk, Russia

^abornik39@mail.ru, ^bromanirk2009@mail.ru

Received 07.12.2013, accepted 09.02.2014

The article concerns the chrome-plating process for electrolytes on the basis of Cr^{6+} compounds with addition of metal ions. The process is recommended for machine building, car manufacturing and instrumentation manufacturing industries. There has been determined the dependency of the main technological indicators, such as current efficiency, the dependency of electrolyte disseminating ability on its temperature, of concentration of current addition and current cathodic density with the use of potentiostat «PI-50-1» in a galvanostatic mode, of Hull's five-section cell and a gravimetric method. There has been determined the dependency of microhardness, oil-absorption power and the size of internal tension of chromic coverings on technological parameters of electrodeposition process. High wear resistance of coverings from these electrolytes has been shown in the article. Such electrolytes are ecologically «purer» since they provide decreased Cr^{6+} carry-over into the atmosphere in comparison with universal chrome plating electrolyte because of the higher current efficiency and the lower electrolysis temperature. Using such electrolytes provides resource-saving of scarce chrome and decreasing of a specific electric power expense.

Keywords: electrodeposition, chrome, coverings, characteristics, gravimetric analysis.

Введение. Электролитическое хромирование – один из наиболее старых и хорошо изученных методов получения покрытий. Хромовые покрытия обладают высокими защитными и прочностными характеристиками. Благодаря своим уникальным физико-механическим свойствам и достаточной дешевизне они находят весьма широкое применение в приборо-, автомобиле- и машиностроении, в аэрокосмической технике и т. д.

Для хромирования, как правило, применяют электролиты на основе соединений Cr^{6+} ,

которые обладают высокой токсичностью и создают значительные проблемы по их обезвреживанию [1]. Разрабатываемые электролиты на основе Cr^{3+} до сих пор не нашли какого-либо заметного применения в промышленности [2, с. 113].

В настоящее время наиболее широко используются так называемые универсальные, или стандартные электролиты хромирования на основе соединений шестивалентного хрома с добавкой H_2SO_4 , рекомендуемые ГОСТ 9.305-84. Наиболее часто используют электролит состава, г/л: хромовый ангидрид CrO_3 200-300; серная кислота H_2SO_4 2-3.

Универсальные электролиты хромирования, к сожалению, имеют очень низкую рассеивающую способность (РС), зачастую она близка к нулю, и недостаточную эффективность использования электроэнергии, т. е. высокий удельный расход электроэнергии ($W_{уд}$) вследствие низкого выхода по току (B_T).

Физико-механические характеристики электролитического хрома (структура, твердость, хрупкость, внешний вид, износоустойчивость, коррозионная стойкость и т. п.) в значительной мере зависят от режима процесса осаждения и состава электролита хромирования.

При хромировании используются только нерастворимые аноды, что является причиной непрерывного изменения состава раствора. Отсюда следует необходимость постоянного контроля и корректировки состава электролита.

Принципиальным отличием процесса хромирования от других процессов является то, что при неизменной концентрации компонентов электролита, изменяя лишь два параметра – плотность тока и температуру электролита, можно получать покрытия различной структуры и свойств: блестящие, микрогребнистые, пористые, твердые или молочные – малопористые, без микротрещин, относительно мягкие.

Блескообразующие и выравнивающие добавки в процессах хромирования не применяются.

Б.Н. Михайловым [2, с. 120] разработаны электролиты хромирования с добавками ионов металлов I-IV групп Периодической системы Д.И. Менделеева.

Они имеют высокие технологические показатели: выход по току, рассеивающую способность и др. Покрытия из данных электролитов отличаются повышенной износостойкостью.

Цель исследования состояла в разработке нового состава электролита хромирования, который был бы лишен основных недостатков универсального электролита.

Нами изучен процесс хромирования из экологически более «чистых» электролитов с добавками ионов Cu [3], Zn [4] и Al [5]. Экологичность этих электролитов достигается за счет снижения выноса Cr^{6+} в атмосферу вследствие более высокого выхода по току и пониженной температуры электролиза [3].

Хромирование из названных электролитов протекает при пониженной температуре, с высокими технико-экономическими показателями, а также обеспечивает лучшее ресурсосбережение и экологичность при их использовании по сравнению с процессом из универсальных электролитов [3, 6].

Из разработанных нами электролитов получены хромовые покрытия с высокой микро-твердостью, повышенной коррозионной стойкостью, достаточной маслостойкостью и невысокой пористостью. Внутренние напряжения хрома осажденного из данных электролитов ниже, чем полученных с использованием стандартного электролита, на 20-25 %.

Данные электролиты имеют более высокую рассеивающую способность по сравнению с универсальным.

Разработанные нами электролиты хромирования с названными выше добавками ионов металлов позволяют достичь выхода по току хрома 30 % и выше [3].

Постановка и решение задачи. Цель работы: установление зависимости основных технологических показателей процесса электроосаждения хрома – выхода по току и рассеивающей способности электролита от его температуры, концентрации добавки и катодной плотности тока; определение зависимости микротвердости, маслостойкости и величины внутренних напряжений хромовых покрытий от технологических параметров. Для решения задачи использован потенциостат «ПИ-50-1» в гальваностатическом режиме, пятисекционная ячейка Хулла и гравиметрический метод.

В работе приведены результаты исследований с использованием электролита состава, г/л: хромовый ангидрид CrO_3 250; сульфат цинка $ZnSO_4$ 4,9.

Зависимость выхода по току (V_T) от параметров процесса хромирования из электролита с добавкой ионов цинка приведена на рис. 1.

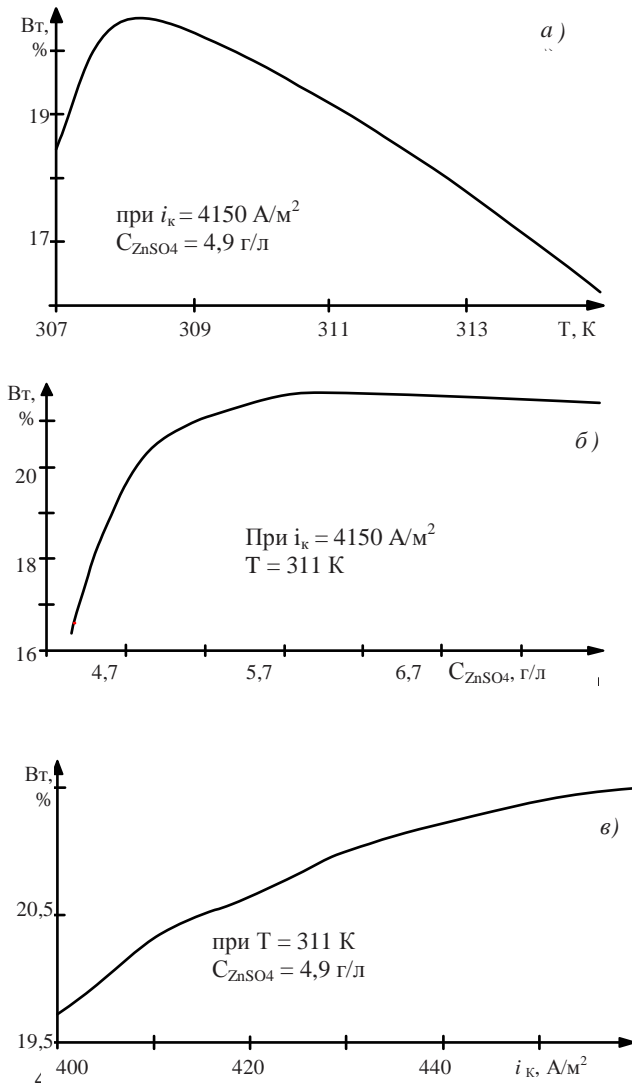


Рис. 1. Зависимость выхода по току хрома от: а) температуры электролита; б) концентрации ZnSO_4 ; в) катодной плотности тока

Зависимость V_T хрома от температуры электролита изучена при катодной плотности тока $i_k = 4150 \text{ A/m}^2$ и концентрации сульфата цинка $4,9 \text{ г/л}$. Установлено, что процесс хромирования из электролита с добавкой ZnSO_4 протекает при пониженной температуре с высоким выходом по току. Графическая зависимость V_T от температуры электролита представлена на рис. 1а. Она имеет вид кривой с максимумом $V_T = 30,5 \%$ при $308,5 \text{ К}$. При дальнейшем повышении температуры V_T закономерно убывает, по нашему мнению, за счет уменьшения перенапряжения выделения водорода.

Зависимость выхода по току хрома от концентрации добавки сульфата цинка изучалась при катодной плотности тока $i_k = 4150 \text{ A/m}^2$ и температуре электролита 311 К .

Результаты эксперимента представлены графически на рис. 1б. Данная зависимость имеет вид плавной кривой. На начальном участке наблюдается резкое возрастание

V_T , что, по нашему мнению, связано с увеличением перенапряжения выделения водорода при увеличении содержания добавки, которое достигает своего максимального значения при концентрации сульфата цинка $5,7 \text{ г/л}$. Дальнейшее увеличение концентрации сульфата не дает ощутимого эффекта.

Изучена зависимость выхода по току от катодной плотности тока при 311 К и концентрации добавки $4,9 \text{ г/л}$. Результаты эксперимента представлены на рис. 1в

Как явствует из графика, выход по току закономерно возрастает с ростом плотности тока [2].

Зависимость рассеивающей способности электролита от его температуры изучалась при плотности тока $i_k = 4150 \text{ A/m}^2$ и концентрации сульфата цинка $4,9 \text{ г/л}$.

Определение рассеивающей способности электролита проводилось в угловой ячейке Хулла. Она представляет собой косоугольный сосуд, выполненный из оргстекла, объемом 350 мл и высотой 75 мм . Катод и анод в ячейке расположены так, что при данной силе тока плотность тока по всей длине катода изменяется от минимума до максимума: минимальную плотность тока имеет участок катода, наиболее удаленный от анода, максимальную – приближенная к аноду поверхность катода.

Распределение по току и по металлу в ячейке изучалось с помощью разборного катода, состоящего из пяти секций – пластин шириной 18 мм и длиной 80 мм .

Для получения покрытия хорошего качества на всех секциях выбрана средняя плотность тока, исходя из того, что действительное значение плотности тока на ближних к аноду секциях значительно выше среднего.

Первичное распределение тока $a_n = i_n/i_{cp}$ на разборном пятисекционном катоде в угловой ячейке Хулла определено экспериментально в $0,5 \text{ н}$ растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ при $i_{cp} = 50 \text{ A/m}^2$. Результаты исследования представлены в табл. 1.

Таблица 1

Первичное значение распределения тока

Номер секции катода n	1	2	3	4	5
Соотношение $a_n = i_n/i_{cp}$	2,00	1,165	0,89	0,62	0,32

Для получения покрытия хорошего качества на всех секциях выбиралась средняя плотность тока, исходя из того, что действительное значение плотности тока на ближних к аноду секциях значительно выше среднего.

Продолжительность электролиза выбиралась исходя из рассчитанной теоретически (с учетом результатов предварительных опытов) массы осаждаемого на катоде металла.

Рассеивающая способность определена по формуле:

$$PC = \sum_{n=0}^n [a_n - b_n] \cdot 100 / 2,335, \%$$

где a_n – первичное распределение тока; b_n – фактическое распределение тока, определенное из величины привеса секции катода.

Зависимость рассеивающей способности электролита от параметров процесса хромирования из электролита с добавкой ионов цинка приведена на рис. 2.

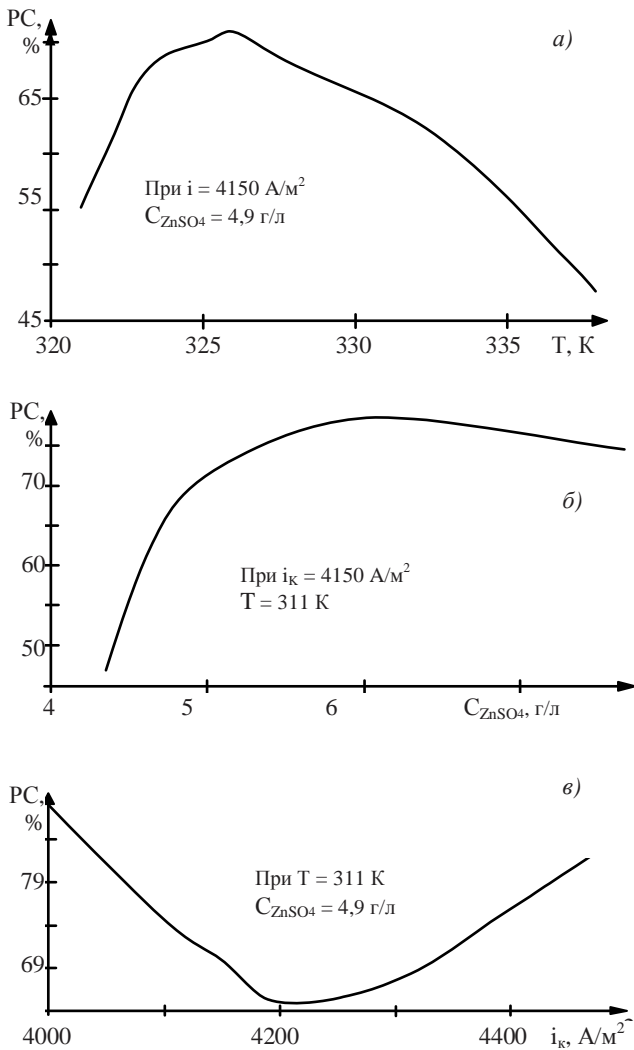


Рис. 2. Зависимость рассеивающей способности электролита от: а) температуры электролита; б) концентрации ZnSO_4 ; в) катодной плотности тока

Зависимость РС электролита от температуры изучена при концентрации в нем добавки сульфата цинка 4,9 г/л и плотности тока 4150 А/м². Она имеет вид кривой с максимумом порядка 70 % (рис. 2а). Столь высокое значение РС обеспечивает более равномерное распределение покрытия по профилированному образцу.

При постоянной температуре $T = 311 \text{ К}$ и неизменной плотности тока $i_k = 4150 \text{ A/m}^2$ изучалась зависимость РС от концентрации в электролите добавки сульфата цинка. Полученные результаты представлены графически на рис. 2б. Данная зависимость имеет вид возрастающей кривой. При 6,0 г/л достигается $\text{РС}_{\text{max}} = 78 \%$.

Изучение зависимости рассеивающей способности электролита от катодной плотности тока проводилось при постоянной температуре $T = 311 \text{ К}$ и концентрации добавки сульфата цинка 4,9 г/л. Полученные результаты представлены графически на рис. 2в.

Зависимость РС электролита от катодной плотности тока имеет вид убывающей кривой. При значительном увеличении плотности тока полученное покрытие распределяется по основе неравномерно, появляются цвета побежалости.

Зависимость маслоскости покрытия хрома изучена как функция температуры электролита, катодной плотности тока и концентрации сульфата цинка. Результаты исследования графически представлены на рис. 3.

Определение маслоскости осадков хрома заключалось в определении массы впитавшегося трансформаторного масла, отнесенной к площади поверхности покрытия. Предварительно взвешенный образец промасливали в течение 1,5 ч при 80 °С, удаляли избыток масла с поверхности образца и повторно взвешивали.

Маслоскость рассчитывалась по формуле:

$$M = \frac{\Delta m}{S},$$

где Δm – масса впитавшегося в образец масла, г; S – площадь образца, м².

При постоянной концентрации добавки сульфата цинка 4,9 г/л и плотности тока 4150 А/м² изучена зависимость маслоскости полученного покрытия от температуры электролита. Результаты опытов приведены на рис. 3а.

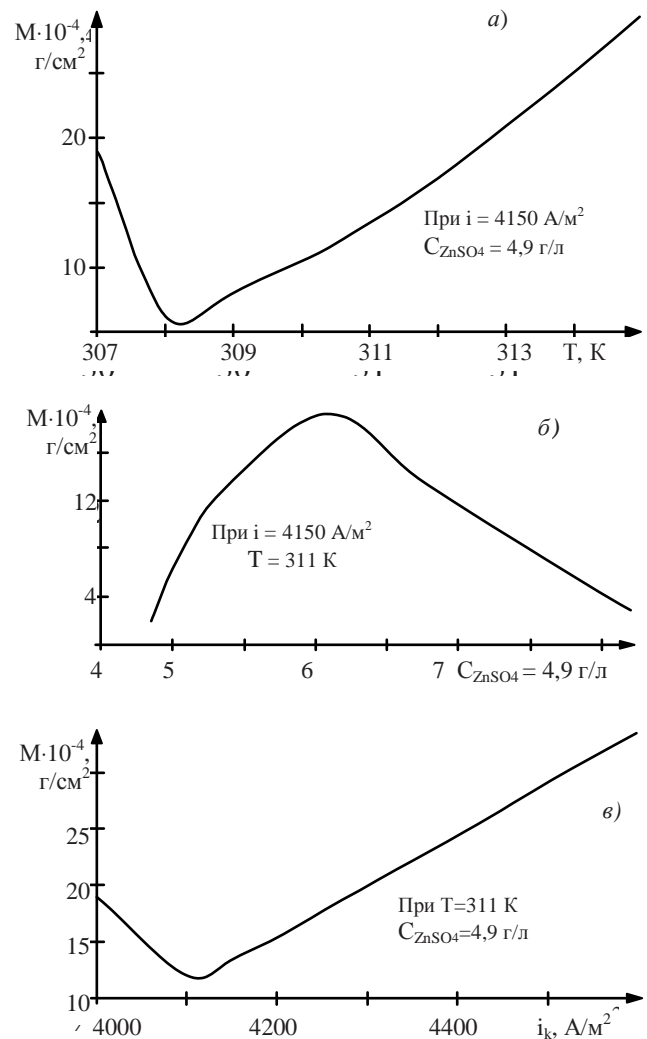


Рис. 3. Зависимость маслоскости от: а) температуры электролита; б) концентрации сульфата цинка; в) катодной плотности тока

Зависимость имеет вид кривой с min при 308 К. При увеличении температуры электролита маслосмкость полученного покрытия закономерно увеличивается вследствие возрастания его открытой пористости.

Зависимость маслосмкости покрытия от концентрации добавки сульфата цинка изучалась при постоянной температуре $T = 311$ К и плотности тока $i_k = 4150$ А/м².

Зависимость маслосмкости хромового покрытия от температуры имеет вид кривой с минимумом при 308 К (рис. 3а).

При дальнейшем увеличении температуры значение маслосмкости покрытия резко возрастает вследствие увеличения его открытой пористости [3].

Известно [2, с. 31], что при увеличении температуры электролита снижается величина перенапряжения выделения водорода, соответственно возрастает и количество выделяющегося на катоде водорода. Закономерно увеличивается и количество внедренного в металлический хром водорода, что приводит к его наводороживанию и, как следствие, в данном случае, к появлению развитой сетки трещин и, в конечном итоге, к увеличению маслосмкости и уменьшению микротвердости осадка.

Зависимость маслосмкости хромового покрытия от концентрации добавки сульфата цинка имеет вид кривой с максимумом при 6,0 г/л (рис. 3б).

При дальнейшем увеличении концентрации добавки сульфата цинка значение маслосмкости покрытия резко уменьшается вследствие снижения его открытой пористости.

Изучена зависимость маслосмкости хромового покрытия от катодной плотности тока при постоянной $T = 311$ К и концентрации сульфата 4,9 г/л. Результаты опытов представлены на рис. 3в. Зависимость маслосмкости хромового покрытия от катодной плотности тока имеет вид кривой с минимумом при $i_k = 4120$ А/м².

При дальнейшем увеличении плотности тока маслосмкость покрытия закономерно возрастает вследствие увеличения его пористости.

Зависимость микротвердости покрытия хрома изучена как функция температуры электролита, катодной плотности тока и концентрации сульфата цинка. Результаты исследования графически представлены на рис. 4.

Определение микротвердости осадка проводилось методом статического вдавливания алмазной пирамиды на микротвердометре ПМТ-3.

Из значений диагонали отпечатка рассчитывались средние значения микротвердости покрытия (рис. 4).

Микротвердость рассчитывалась по следующей формуле:

$$H_u = 1854 \cdot P / (0,3d)^2,$$

где P – нагрузка на индентор, г; d – диагональ отпечатка, мкм.

Зависимость микротвердости покрытия хрома от температуры проводилась при постоянной плотности тока $i_k = 4150$ А/м² и концентрации добавки сульфата цинка 4,9 г/л.

Полученные результаты представлены графически на рис. 4а.

Зависимость микротвердости осадка от температуры электролита имеет вид кривой с максимумом при $T = 311$ К.

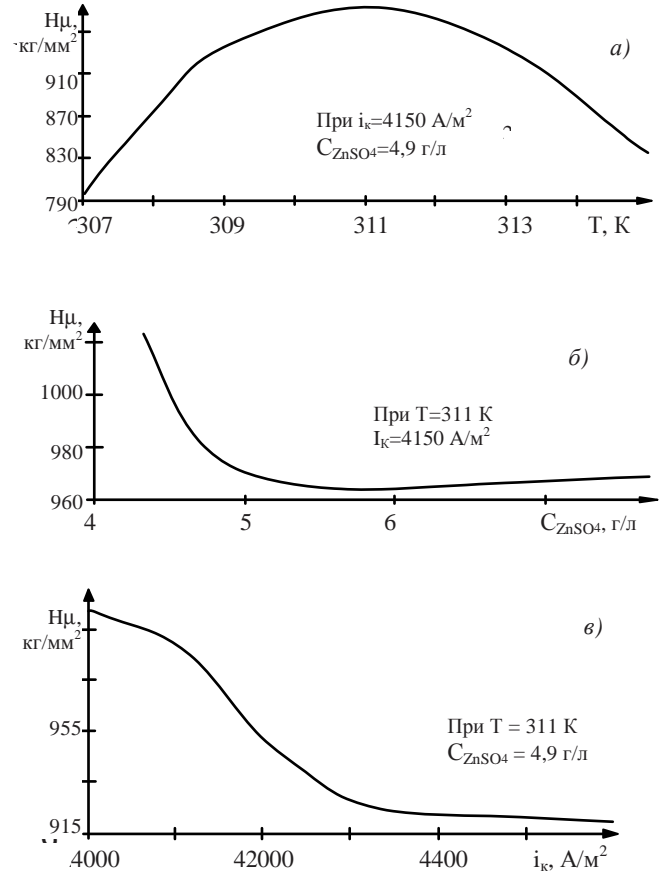


Рис. 4. Зависимость микротвердости от: а) температуры электролита; б) концентрации сульфата цинка; в) катодной плотности тока

При дальнейшем увеличении температуры микротвердость осадка уменьшается, что хорошо коррелирует с зависимостью маслосмкости от температуры (см. сопоставление зависимостей на рис. 4а и 3а).

При постоянной температуре $T = 311$ К и неизменной плотности тока $i_k = 4150$ А/м² изучалась зависимость микротвердости покрытия от концентрации в электролите добавки ZnSO₄. Полученные результаты представлены графически на рис. 4б. Зависимость микротвердости покрытия от концентрации сульфата цинка имеет вид понижающейся кривой.

Максимальное значение микротвердости полученного покрытия составляет около 1000 кг/мм² при концентрации добавки 4,5 г/л.

При постоянной температуре $T = 311$ К и неизменной концентрации в электролите добавки ZnSO₄ 4,9 г/л изучалась зависимость микротвердости покрытия от плотности тока. Полученные результаты представлены графически на рис. 4в.

Зависимость микротвердости покрытия от плотности тока имеет вид понижающейся кривой. Максимальное значение микротвердости полученного покрытия составляет около 1000 кг/мм² при плотности тока 4000 А/м². При дальнейшем увеличении катодной плотности тока микротвердость осадка уменьшается, что достаточно хорошо коррелирует с зависимостью

маслоемкости от температуры (это следует из сопоставления рис. 4в и 3в).

Как мы полагаем, высокие физико-механические характеристики хромовых покрытий в данном случае во многом определяются наличием в составе осадка гидроксида хрома и интерметаллидов Cr-Zn, а также нитридов и карбидов хрома (наличие их в заметной концентрации обусловлено большей растворимостью азота и углекислого газа в электролите при пониженной температуре).

Как видно из результатов наших исследований, минимальный уровень внутренних напряжений и максимальное значение микротвердости обеспечиваются при концентрации сульфата цинка 4,9 г/л. По всей видимости, это связано с особенностями конкурирующего воздействия названных выше соединений на параметры кристаллической решетки электролитически осаждаемого хрома.

Определен оптимальный состав и режим электроосаждения хрома из электролита с добавкой сульфата цинка (табл. 2).

Таблица 2

Оптимальный состав, режим и показатели процесса электроосаждения хрома

	Наименование	Значение параметра
Состав электролита	Хромовый ангидрид, г/л	250
	Сульфат цинка, г/л	4,9
Параметры процесса	Температура, °С	38
	Плотность тока, А/м ²	4150
Показатели	Выход по току, %	21-22
	Рассеивающая способность электролита, %	65-70
	Маслоемкость покрытия, г/м ²	7-10
	Микротвердость покрытия, кг/мм ²	950-1000

Электроосаждение покрытий происходит в термодинамически неравновесных условиях. Чем выше величина катодного перенапряжения при осаждении, тем сильнее нарушается нормальный рост кристаллов и тем выше дисперсность и дефектность структуры покрытия. Измельчение структуры покрытий обуславливает увеличение в них концентрации вакансий. Появление избыточных вакансий в решетке кристаллитов малого размера приводит к уменьшению межатомных расстояний и возникновению в ней внутренних напряжений. В случае значительной деформации кристаллической решетки возможна ее структурная перестройка и образование в осаждаемых металлах термодинамически неравновесных фаз.

Структурное отличие хромовых электролитических покрытий от металлургического хрома состоит в наличии значительного количества неравновесных избыточных фаз (пересыщенные твердые растворы, интерметаллические соединения, отсутствующие на диаграмме состояния), сверхравновесного количества вакансий, межузельных атомов, дислокаций и др. образований, а также и разнообразных примесных веществ, как правило, отсутствующих в металлургическом хrome. Структура хромовых электролитических покрытий, как правило, отличается значительной дисперсностью и высокой концентрацией дефектов кристаллического строения, превышающей термодинамически равновесную.

По данным рентгеновских исследований, плотность дислокаций в ординарных гальванических покрытиях весьма велика и составляет 10^{11} - 10^{12} см⁻², причем распределение плотности дислокационной структуры характеризуется неоднородностью [7].

При нанесении покрытий происходит соосаждение металла покрытия и примесных веществ: металлов и неметаллов (в т. ч. водорода), оксидов, гидридов, коллоидных соединений, ПАВ и др.

Электрокристаллизация хрома сопровождается интенсивным выделением водорода, выход по току водорода составляет около 80 % [2].

Водород в осадках хрома и ряда др. металлов находится частично в виде гидридов, а частично в ионизированном состоянии. В процессе выдержки происходит мольризация водорода, его сбор и выход с образованием пор и каналов, что приводит к уменьшению объема осадков и способствует образованию дислокационных дефектов.

При нанесении покрытий хрома происходит соосаждение металла покрытия, добавок (в нашем случае ИТМ) и примесных веществ: металлов и неметаллов (в т. ч. водорода), оксидов, гидридов, коллоидных соединений и др. При хромировании имеет место разряд на катоде гидратированных оксоанионов, образованных на основе CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и др. полиионов хромовых кислот, что и способствует внедрению продуктов их неполного распада в кристаллическую структуру электроосажденного хрома.

В зависимости от природы компонентов они могут адсорбироваться на границах зерен или включаться в кристаллическую структуру осадка, изменяя его свойства.

При включении примесей или атомов другого вида в решетку основного металла происходят ее искажение, возникновение упругих напряжений и изменение параметра.

При хромировании наблюдается образование нитридов за счет газообразного азота, растворенного в электролите, и их внедрение в кристаллическую структуру. Также имеет место образование атомарного углерода из растворенного углекислого газа. Названные примеси образуют фазы внедрения, упрочняющие хромовые осадки. Бесспорно, что растворимость этих газов выше при пониженных температурах электролиза, что и имеет место в нашем случае. Таким образом, понижение рабо-

чей температуры способствует легированию хрома углеродом и азотом и (или) их соединениями.

По мнению авторов, названные выше механизмы воздействия на структуру электролитического хрома могут быть отнесены к *нановоздействиям*, т. е. они являются одним из механизмов, обеспечивающих положительные эффекты, как то увеличение микротвердости покрытий при снижении внутренних напряжений (по сравнению с покрытиями, полученными из универсальных электролитов).

Данный процесс – это по сути дела способ композиционного хромирования, при котором наночастицы (например, интерметаллиды CrZn, Cr₂Al и т. д.) не вносятся в электролит извне в виде самостоятельной фазы, а обеспечивают их образование в процессе электролиза.

В рамках традиционных технологий для улучшения эксплуатационных характеристик (микротвердости, износостойкости и др.) рядом авторов разработаны технологические процессы осаждения хрома с добавками ультрадисперсного алмаза, наночастиц углерода [7] и др. Однако данный процесс зарачивания тонкодисперсных добавок сопряжен с дополнительными энергетическими затратами. Так, например, при проведении процесса осаждения композиционных электрохимических покрытий (КЭП) в подавляющем большинстве случаев наблюдается снижение выхода по току на 2-3 % по сравнению с процессом осаждения индивидуального матричного металла (или сплава) [8].

Это явление подтверждается и результатами исследований целого ряда авторов по осаждению КЭП.

Выводы

Определены оптимальный состав и режим осаждения хромовых покрытий с высокими физико-механическими характеристиками из электролита с добавкой сульфата цинка.

Электролит обладает высокой рассеивающей способностью и обеспечивает повышенный выход по току и пониженную температуру процесса электроосаждения.

Высокие значения микротвердости и износостойкости хромового покрытия, полученного из электролитов с добавками ионов металлов, обусловлены, по нашему мнению, эффектом образования наночастиц (интерметаллиды Cr-Zn, нитриды и карбиды хрома) в самой гальванической ванне за счет взаимодействия компонентов электролита с водорастворимыми добавками ионов металлов и растворенными газами и их внедрением в кристаллическую решетку хрома, а также и за

счет образования многочисленных дефектов структуры кристаллического осадка.

Рекомендуемые нами электролиты более «чисты» в экологическом плане, т. к. обеспечивают снижение выноса Cr⁶⁺ в атмосферу по сравнению с универсальным электролитом хромирования вследствие более высокого выхода по току и пониженной температуры электролиза. Их использование обеспечивает ресурсосбережение дефицитного хрома и снижение удельного расхода электроэнергии.

Литература

1. Тимофеева С.С., Баранов А.Н., Зубарев Л.Д. Комплексная оценка технологии утилизации сточных вод гальванических производств // Химия и технология воды. 1991. Т. 13, № 1. С. 68-74.
2. Михайлов Б.Н. Гальванотехника. Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2010. 284 с.
3. Михайлов Б.Н., Михайлов Р.В. Экологические и ресурсосберегающие аспекты хромирования // Вестн. ИрГТУ. 2013. № 10 (81). С. 228-225.
4. Михайлов Б.Н., Михайлов Р.В. Исследование процесса хромирования // Там же. 2011. № 12 (59). С. 203-206.
5. Михайлов Б.Н., Михайлов Р.В. Исследование процесса хромирования из электролита с добавкой ионов алюминия // Там же. 2013. № 12 (83). С. 223-230.
6. Михайлов Б.Н. Эколого-технологические проблемы технической электрохимии. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2010. 268 с.
7. Ковенский И.М., Поветкин В.В. Металловедение покрытий. М.: СП Интернет Инжиниринг, 1999. 296 с.
8. Баранов А.Н., Победаш А.С., Юдин А.Н. Повышение эффективности производства алюминия путем увеличения срока службы токоподводящих штырей / Материалы научн.-практ. конф. Иркутск, 2008. С. 60-64.

References

1. Timofeeva S.S., Baranov A.N., Zubarev L.D. Complex assessment of utilization technology for waste waters in galvanic production // Himija i tehnologija vodi. 1991. Vol. 13. №1 P. 68-74.
2. Mikhailov B.N. Galvanic engineering. Irkutsk: Izd. IrGTU, 2010. 284 p.
3. Mikhailov B.N., Mikhailov R.V. Ecological and resource saving aspects of chroming // Vestn. IrGTU. 2013. № 10 (81). P. 228-285.
4. Mikhailov B.N., Mikhailov R.V. Chroming process research // Vestn. IrGTU. 2011. № 12. P. 203-206.
5. Mikhailov B.N., Mikhailov R.V. Research of electrolyte chroming process using aluminum ions // Vestn. IrGTU. 2013. № 12. P. 223-230.
6. Mikhailov B.N. Ecological and technological problems of technical electric chemistry. Irkutsk: Izd. IrGTU, 2010. 268 p.
7. Khovensky I.M., Povetkin V.V. Metal science for coverings. M.: SP Internet Ingining, 1999. 296 p.
8. Baranov A.N., Pobedash A.S., Yudin A.N. Improving aluminum production effectiveness by increasing service life of current-conducting plugs // Materiali nautsh.-prakt. konf. Irkutsk, 2008. P. 60-64.