

М.П. Стратулат

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДЕТАЛЕЙ
МАШИН ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ
ХРОМИРОВАНИЕМ**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ОРЛОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

М.П. Стратулат

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДЕТАЛЕЙ МАШИН
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ХРОМИРОВАНИЕМ**

Орел 2009

УДК 669.268
ББК 30.83:34.44
С83

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ
кафедры «Сервис и ремонт машин»
Орловского государственного технического университета
А.П. Латин,

доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ,
почетный работник высшего образования РФ, заведующий кафедрой
«Электротехника и МЖ», проректор по учебной работе
Курской государственной сельскохозяйственной академии им. И.И. Иванова
В.И. Серебровский

Стратулат, М.П.

С83 Восстановление деталей машин электрохимическим хромированием: монография / М.П. Стратулат. – Орел: ОрелГТУ, 2009. – 246 с

ISBN 978-5-93932-208-9

Анализируя состояние теории и технологии электролитического хромирования в различных по химическому составу растворах, автор изложил наиболее рациональные пути совершенствования этого низкопроизводительного процесса.

В монографии представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований методом интенсификации процесса осаждения хрома и способов энергосбережения при восстановлении и упрочнении деталей машин. При этом поиск путей повышения выхода металла по току, увеличения скорости его осаждения, сохранения и улучшения известных положительных физико-механических и эксплуатационных свойств хрома осуществляются как для ванн, так и для вневанн (местных) способов осаждения покрытий. Описаны результаты теоретических изысканий и математических расчетов интенсификации электрохимического массообмена при электролизе. Экспериментально изучены основные физико-механические и эксплуатационные свойства хромовых покрытий, имеющих перспективу широкого использования при восстановлении и упрочнении широкой номенклатуры деталей машин.

Предназначена научным и инженерно-техническим работникам учебных заведений, студентам инженерных специальностей.

УДК 669.268
ББК 30.83:34.44

ISBN 978-5-93932-208-9

© ОрелГТУ, 2009

Содержание

Введение.....	4
Глава 1. Состояние проблемы электроосаждения хрома.....	6
Глава 2. Некоторые электрохимические аспекты механизма электроосаждения хрома.....	25
Глава 3. Разработка энергосберегающих способов электрохимического хромирования.....	62
Глава 4. Разработка моделей систем с интенсивным электрохимическим массообменном.....	97
4.1 Разработка моделей ячеек для вневанного хромирования наружных поверхностей деталей.....	97
4.2 Разработка моделей устройств для вневанного хромирования внутренних поверхностей деталей.....	118
4.2.1 Распределение электрического поля в электролитической ячейке.....	118
4.2.2 Вольт-амперная характеристика (ВАХ) ячейки.....	123
Глава 5. Физико-механические и эксплуатационные свойства хромовых покрытий и восстановленных деталей машин.....	133
Глава 6. Промышленная технология, технико-экономическая эффективность и экологическая безопасность восстановления и упрочнения деталей машин энергосберегающим интенсифицированным электролитическим хромированием.....	202
Заключение.....	232
Литература.....	236

Введение

Обеспечение автотранспортных, автосервисных предприятий и частных владельцев автомобилей запасными частями осуществляется за счет изготовления новых деталей и путем восстановления деталей, бывших в эксплуатации.

Многokратное снижение расхода первичных материалов, энергии, человеческого труда и загрязнения окружающей среды обеспечивает реновация технических изделий, достигших предельного технического состояния.

Весовой износ, в результате которого изделие, например, автомобиль, не пригоден к дальнейшей эффективной эксплуатации, не превышает 0,5%, а по деталям прецизионной группы эта величина составляет 0,1%. Как видно, свыше 99% материала, производство которого уже привнесло значительные материальные, энергетические, экологические издержки, можно сохранить с минимальными потерями. Это технически вполне осуществимо, т. к. средний износ деталей составляет 0,1 мм, и для его компенсации требуется на порядок меньше по сравнению с новой деталью наращиваемого материала. Существующие в настоящее время реновационные способы позволяют восстанавливать детали до номинальных параметров и даже упрочнять их с себестоимостью не более 30% себестоимости новых деталей.

Среди прогрессивных реновационных способов приоритетное место занимает электролитическое осаждение хрома в силу многих известных положительных качеств. Однако процессу электроосаждения хрома из растворов шестивалентных соединений присущи серьезные недостатки, главными из которых являются низкая производительность, высокая энергоемкость и существенные затраты по обезвреживанию хромовосодержащих стоков.

Учитывая сложность кинетики электродных процессов при электроосаждении хрома, в книге описаны различные точки зрения на механизм его электроосаждения, результаты многочисленных исследований разных авторов и собственных исследований, на основании которых намечены основные пути улучшения показателей процесса и качества покрытий.

Осуществлены поиски путей повышения эффективности процесса хромирования (выхода металла по току), интенсификации этого малопроизводительного процесса и снижения энергозатрат.

В книге приведены результаты экспериментальных исследований структуры и свойств полученных хромовых покрытий и их соответствие техническим требованиям на восстановление и упрочнение деталей.

Для крупногабаритных деталей (коленчатый вал, гильзы ДВС) проведены поиски систем с интенсивным массообменом для осуществления процесса осаждения хрома вневанным способом, в автономных ячейках для одновременного нанесения покрытий на все шейки вала, подавая электролит к месту нанесения покрытий.

Описана технология и промышленное оборудование для хромирования шеек коленчатых валов и гильз ДВС, которые успешно прошли ведомственные испытания на разных ремонтных предприятиях.

Приведены результаты лабораторных и эксплуатационных испытаний восстановленных и упрочненных деталей.

Даны рекомендации по обезвреживанию сточных вод и регенерации электролитов хромирования.

ГЛАВА 1. Состояние проблемы электроосаждения хрома

Высокая твердость, износостойкость, как в обычных, так и в агрессивных средах, жаростойкость, противокоррозионная стойкость, низкий коэффициент трения, высокая сцепляемость с подложкой, хороший товарный вид делают электролитический хром конкурентоспособным и привлекательным материалом в машиностроении и ремонтном производстве. Никакой другой гальванический процесс не может составить конкуренцию электролитическому хромированию по разнообразию физико-механических и специфических свойств осадков - плотные и с различной пористостью; твердые и сравнительно мягкие; блестящие с разными оттенками, матовые и черные; с широким диапазоном износостойкости; с растягивающими внутренними напряжениями и без них; с несколькими модификациями кристаллической решетки, с огромной разницей (до 2х порядков) содержания водорода и др. Это способствовало распространению хромирования в самых различных отраслях экономики страны.

Наряду с этим необходимо указать, что процесс электроосаждения хрома является одним из самых сложных в гальваностегии. Эта сложность обусловлена значительным электроотрицательным потенциалом восстановления хромат ионов, протеканием на катоде нескольких параллельных электрохимических реакций и необходимостью введения в электролит определенных, относительно небольших количеств посторонних анионов и катионов.

Экономическая стратегия восстановления деталей машин предполагает всемерное снижение затрат на единицу ресурса, т.е. применение энергосберегающей, высокопроизводительной технологии. Твердые электролитические хромовые покрытия по своим физико-механическим характеристикам достаточно полно отвечают основным эксплуатационным требованиям на восстановленные детали .

Однако по экономическим показателям процесс электролитического хромирования является одним из несовершенных. Особенно велики непроизводительные удельные энергозатраты (на единицу массы покрытия) из-за низкого

электрохимического эквивалента шестивалентного хрома, незначительного (15 -22%) выхода металлического хрома по току.

Разработка таких способов электролитического осаждения хрома, которые позволили бы ускорить процесс нанесения хромовых покрытий при сохранении их высоких физико-механических свойств, является важной проблемой современной гальваностегии..

В связи с этим представляется необходимым теоретически рассмотреть влияние основных входных параметров процесса электроосаждения на его интенсификацию и сделать его более энерго-и ресурсосберегающим.

В настоящее время для получения металлических покрытий хрома в промышленных масштабах в технически развитых странах мира применяются два типа ванн, принципиально отличающихся по составу.

Первый тип ванн в качестве основных компонентов содержит соединения шестивалентного хрома (раствор хромового ангидрида) и относительно небольшое количество так называемых "посторонних" анионов (сульфатов, фторидов, кремнефторидов, хлоридов, йодидов и некоторых других и их смеси) [1 - 4].

Состав этой ванны остается принципиально неизменным уже на протяжении последних 80 лет, хотя разновидности компонентов и условия электроосаждения значительно расширены и усовершенствованы.

Второй тип ванн отличается наличием в качестве основного компонента солей трехвалентного хрома.

За последние 30 лет отмечается существенный прогресс как в области изучения сложного механизма реакции на катоде, так и в области практического использования этих ванн. По данным некоторых зарубежных авторов [5 - 7] , этот процесс рассматривается в качестве жизнеспособной альтернативы хромирования в электролитах на основе шестивалентных соединений хрома первоначально для декоративных целей. В обозримом будущем предвидется расширение применения этого процесса, особенно если учесть рост требований к вопросам охраны окружающей среды, обезвреживания хромовосодержащих

стоков в сочетании с некоторыми другими преимуществами этого процесса. Практический интерес к этому типу ванн хромирования обусловлен прежде всего повышенной экономичностью процесса и в меньшей степени снижением уровня токсичности отходов, исключением из производственного процесса токсичных веществ (соединений шестивалентного хрома).

Однако в настоящее время наиболее отработанный процесс осаждения металла из сложной по составу ванны трехвалентного хрома позволяет осаждать хромовые покрытия незначительной толщины (до 1...3 мкм) и с мизерной скоростью (0,1 мкм/мин), что, естественно, не может пока удовлетворить требованиям упрочнения, а тем более восстановления изношенных деталей машин.

В связи с этим единственной возможностью получения металлических хромовых покрытий с целью упрочнения деталей и их восстановления является применение электролитов на основе шестивалентных соединений хрома. Состав этих ванн не претерпел принципиальных изменений с момента применения первых растворов, предназначенных для электролитического хромирования. Содержание этих электролитов характеризуется наличием в них, главным образом, хромового ангидрида и серной кислоты. Для нормального протекания процесса необходимо наличие в ванне определенного количества трехвалентного хрома.

Причем соотношение между содержанием хромового ангидрида и количеством серной кислоты должно быть близким к характеристическому значению, равным 100.

Наибольшее распространение в промышленности и ремонтном производстве получил так называемый универсальный (стандартный) электролит, отличающийся несложным химическим составом (в г/л): хромовый ангидрид - 250; серная кислота - 2,5. Оптимальными с точки зрения качества покрытий режимами электролиза являются: температура раствора (45...60°C), плотность катодного тока - 30...70А/дм².

Одним из основных экономических факторов, определяющих эффектив-

ность процесса электролиза, является выход металла по току, зависящий как от соотношения основных компонентов, так и от концентрации хромового ангидрида. Наблюдается устойчивая закономерность увеличения выхода металла по току с понижением температуры электролита и повышения катодной плотности тока. Существенное влияние на выход металла по току оказывает природа и концентрация постороннего аниона, причем для каждого типа этого аниона существует область максимального значения функции.

Фундаментальными недостатками стандартного электролита являются:

- низкая стабильность его химического состава и в связи с этим необходимость частого контроля и корректировок компонентов;
- сравнительно низкий КПД - выход металла по току(15...17%);
- невысокие применяемые рабочие плотности катодного тока(50...70А/дм²).

Последние два фактора обуславливают низкую скорость осаждения металла, составляющая около 0,03мм/час.

С целью совершенствования процесса электроосаждения хрома в последние 30 лет как у нас в стране, так и за рубежом проводились глубокие научные изыскания по двум основным направлениям:

- разработка более эффективных, совершенных электролитов хромирования;

-разработка способов интенсификации электроосаждения хрома и улучшения физико-химических и механических свойств электролитических осадков.

К настоящему времени разработаны и предлагается к практическому использованию очень широкая номенклатура электролитов, значительно отличающихся между собой как концентрацией основного компонента CrO_3 (50...800 г/л), так и типом, концентрацией разнородных посторонних анионов и их сочетанием [8 -13]. Самым крупным достижением в области хромирования последних нескольких десятилетий является разработка горячих саморегулирующихся электролитов хромирования.

Основной смысл разработок данного типа электролитов заключается в поддержании равновесия концентраций хромовой кислоты и посторонних анионов, близких к оптимальной, что обусловило многие положительные качества этих электролитов: повышенный выход металла по току (20-22%), улучшенные физико-механические свойства, более широкий диапазон условий электролиза (плотности катодного тока и температуры электролита).

Требуемое соотношение компонентов достигается за счёт ограниченной растворимости солей (сульфата стронция, кремнефторида калия, фтористого кальция и др.) в растворе хромовой кислоты.

В М.А.Шлугером [8], В.М.Семиным [11] и др. были разработаны саморегулирующиеся электролиты хромирования следующего состава (в г/л):

хромовый ангидрид - 250...300; сульфат

стронция - 5,5...6,0;

кремнефторид калия - 18...20, которые нашли широкое применение

в промышленной гальваностегии при режимах: температуре – 50...70°C, плотности катодного тока – 40...100А/дм², выходе металла по току 22...25%

За рубежом близкие по химсоставу ванны были запатентованы и поступают в продажу под названием SRHS(высокоскоростная саморегулирующаяся). Главным недостатком указанных электролитов, является высокая его агрессивность по отношению к анодам и открытым нехромируемым поверхностям катода. Эти осложнения вызываются отчасти тем, что, например, кремнефториды свинца хорошо растворимы в хромовой кислоте в противоположность сульфатам и хроматам. Для уменьшения агрессивности в электролитах предлагается вводить бихромат калия и некоторые другие добавки [14 - 16]. По данным зарубежных авторов [17 - 19] более экономичным, менее агрессивным является саморегулирующийся электролит, в котором кремнефторид калия заменён фтористым кальцием.

Эффективность хромирования в саморегулирующихся электролитах более высокая по сравнению с универсальной ванной. Здесь также прослеживается единая закономерность - с повышением температуры электролита выход метал-

ла по току снижается. Заметно также более резкое возрастание выхода металла по току в зависимости от катодной плотности тока при пониженной температуре.

На основе изученных явлений при электроосаждении хрома М.А.Шлугером и сотрудниками [20] разработаны варианты саморегулирующихся электролитов с улучшенными технико-экономическими характеристиками. Это достигнуто введением в раствор хромового ангидрида одновременно двух анионов-катализаторов: сульфата и фторида или фторида и кремне фторида.

Кроме того предлагаемый состав фторидно-кремнефторидного саморегулирующегося электролита обеспечивает улучшение декоративного вида покрытий, придавая им интенсивный голубой оттенок.

Обладая высокими физико-механическими свойствами, получаемые хромовые покрытия могут быть использованы для упрочнения и восстановления изношенных деталей машин. Эти электролиты, однако, обладают существенными недостатками:

- высокой агрессивностью, приводящей к растравливанию нехромируемых и плохо защищенных мест деталей и оснастки;
- затруднительное обеспечение стабильной пористости хромовых осадков;
- невысоким выходом металла по току;
- достаточно высокой энерго - и ресурсозатратностью.

С целью устранения или частичного уменьшения указанных недостатков был исследован электролит с пониженной агрессивной способностью [16, 21] . Введение в сульфатно-кремнефторидный электролит бихромат калия в количестве 110 г/л вызывает уменьшение растворимости кремнефторида калия, что значительно снижает коррозионную активность электролита. Кроме того, на практике выявились и другие преимущества:

- расширилась зона блестящих и переходных осадков;
- получение блестящих осадков хрома при пониженных температурах и

плотностях катодного тока;

- стабилизировались свойства осадков.

Эта технология хромирования в дальнейшем была усовершенствована [14,]. Разновидностью вышеприведенных электролитов является саморегулирующийся электролит с добавкой хромовокислого стронция и бихромата калия [9], который, обладая определенным преимуществом (повышенной производительностью в более широком диапазоне рабочих режимов электролиза, пониженной агрессивностью) не нашел практического применения в силу, прежде всего, сложного состава, ограниченной способностью к саморегулированию, применению дефицитных и относительно дорогостоящих компонентов.

Заслуживает практического внимания наиболее простой из всех саморегулирующихся электролитов - сульфатный. Однако, судя по литературным данным [9], до некоторого времени получать доброкачественные хромовые покрытия в этом электролите не представлялось возможным. В результате соответствующих поисков и исследований В.Ф.Молчанов и сотрудники [22] установили, что одним из способов использования сульфатного саморегулирующегося электролита является введение в его состав мелкодисперсных частиц. Увеличение растворимости сернокислого стронция, вызванное мелкодисперсными частицами, обеспечивает получение высококачественных осадков с включением частиц в покрытие. Это послужило основанием для разработки новых разновидностей электролитов на базе хромовой кислоты (250 г/л CrO_3) и сернокислого стронция (6 г/л) с добавкой мелкодисперсных труднорастворимых в растворах хромового ангидрида частиц естественного и искусственного происхождения концентрацией 5...50 г/л и дисперсностью, 0,01-50 мкм [22]. В отличие от вышеперечисленных, данные электролиты не агрессивны, позволяют, варьируя концентрацией компонентов, режимами тока, температурой, перемешиванием, в широком диапазоне изменять физико-химические и механические свойства комбинированных композиционных хромовых покрытий. Однако выход металла по току остаётся на уровне 25%.

Такие электролиты получили название электролитов-суспензий. По спра-

ведливому замечанию В.Ф.Молчанова, в определенном смысле все саморегулирующиеся электролиты, содержащие труднорастворимые составляющие, могут рассматриваться как электролиты-суспензии [9].

Поскольку электролиты хромирования с добавками мелкодисперсных частиц составляют особый класс веществ со своими специфическими особенностями приготовления, корректировки, эксплуатации, формирования покрытий с особыми свойствами и представляют собой объект самостоятельного исследования, мы сочли возможным в данной работе их не рассматривать.

Одним из перспективных направлений развития промышленной гальваностегии является применение электролитов с повышенной концентрацией постороннего аниона.

Базируясь на результатах теоретических и экспериментальных исследований строения, свойств и химического состава катодных пленок при хромировании, М.А.Шлугер и А.А.Михайлова разработали, исследовали и довели до промышленного внедрения новый так называемый "сверхсульфатный" электролит хромирования [23]. Теоретическая предпосылка указанных разработок заключается в том, чтобы приблизить химический состав электролита хромирования к составу пленок, образующихся на поверхности катода в процессе электролиза и, снизив таким образом энергетические затраты на образование и поддержание в динамическом равновесии катодной пленки, повысить долю энергии на выделение металлического хрома. Было установлено, что увеличение выхода металла по току при повышенных концентрациях сульфат-иона в электролите достигается при увеличении количества трехвалентного хрома. "Сверхсульфатный" электролит хромирования содержит (в г/л): хромовый ангидрид - 250...280;
серная кислота - 9...10;
трехвалентный хром - 15...20.

Основными преимуществами этого электролита являются:

- повышенный выход металла по току (22...25%)
- возможность применения высоких плотностей тока (до 200...300 А/дм²)

и получения высокой скорости осаждения металла (180...200 мкм/час)

- возможность нанесения относительно толстых хромовых покрытий, что особенно важно при восстановлении изношенных деталей машин.

Был исследован и предложен также "сверхфторидный" электролит, содержащий примерно вдвое большее количество фторид-иона, чем обычный, и 10...15 г/л трехвалентного хрома [24] .

Из разработанных двух электролитов наиболее перспективен, по мнению М. А. Шлугера, является "сверхсульфатный". Однако, следует указать на некоторые практические трудности, снижающие эффективность их применения.

Во-первых, технические преимущества "сверхсульфатного" электролита проявляются только при хромировании с применением высоких (свыше 100А/дм²) плотностей катодного тока. Однако это приводит к снижению экономической эффективности технологии хромирования (увеличение энергозатрат на охлаждение, снижение загрузки ванн и уменьшение производительности труда).

Во-вторых, необходимость введения в электролит определенных количеств перекиси водорода, необходимой для перевода части шестивалентного хрома в трехвалентный, что усложняет обслуживания ванны.

Представляет определенный научный и практический интерес, в основном, для получения защитно- декоративных покрытий, а также для осаждения сплавов на основе хрома с металлами группы железа саморегулирующийся низкоконцентрированный электролит [25]. Принцип саморегулирования осуществляется в нём за счёт введения сернокислого стронция.

При этом выход металла по току составляет 16...22%. : Применение этого электролита при ремонте деталей машин с целью их восстановления или упрочнения не эффективно по следующим очевидным причинам:

- низкий выход металла по току в сочетании с невысокими плотностями катодного тока обуславливают очень маленькую скорость осаждения металла (около 0,03 мм/час);

- пониженная электропроводность электролита требует повышения на-

пряжения на клеммах ванны;

- низкое содержание хромового ангидрида требует также более частой корректировки электролита по хромовой кислоте.

Вышеуказанные недостатки, по нашему мнению, превалируют над теми несомненными преимуществами, присущими данной технологии, как, например, экономия части химикатов, которая уносится в атмосферу и с промывными водами, более эффективная экологическая защита окружающей среды из-за снижения токсичности хромовосодержащих стоков и некоторые другие.

В самые последние годы в иностранной литературе (например, в японской) [13] появились сведения о новом процессе электроосаждения хромовых покрытий в электролитах типа "Хромиспел". Основные особенности этого процесса - высокий выход металла по току (50-80%), широкий интервал применяемых плотностей катодного тока (до $300 \text{ A}/\text{дм}^2$), высокая стабильность электролита, высокая концентрация CrO_3 (700...900 г/л) и присутствие в качестве катализаторов анионов Cl^- или I^- вместо SO_4^{2-} , F^- , SiF_6^{2-} и др.

Предлагается использовать 3 типа электролитов.

Первый тип - Хромиспел-С содержит Cl^- -ионы. Состав электролита: CrO_3 – 800г/л, HCl (32%) - 80 мл/л. Температура электролита – 10...25°C. Выход металла по току - до 81%. Микротвёрдость покрытий 7500...8000 МПа. С увеличением температуры выход металла по току быстро снижается.

Второй тип - Хромиспел- I. Содержит I^- , IO_2^- , IO_3^- , IO_4^- . Выход металла по току 55...65%. Покрытия обладают более высокой микротвёрдостью (9000...10000 МПа). Процесс отличается более широким интервалом температур (10...55°C) и большей стабильностью электролита.

Третий тип - Хромиспел-СI, содержащий Cl^- и I^- , объединяет преимущества первых двух типов: выход металла по току 65... 73%, микротвёрдость- 9000...10000 МПа, температура электролита 15...50°C.

При $D_k=240 \text{ A}/\text{дм}^2$ и температуре 30°C скорость осаждения хрома составляет 780 мкм/час при выходе металла по току 65%. Блестящие хромовые покрытия обладают твёрдостью около 10000 МПа. Рассеивающая способность электроли-

тов значительно лучше универсального при температуре 25°C

Эти сообщения нуждаются в уточнении и всесторонней проверке, по результатам которой возможно будет определить область и масштаб практического применения предлагаемой технологии хромирования.

Определённый научный интерес и практическое применение нашли ванны тетрахроматного типа, предложенные впервые Борнгаузером [26] и получившие в литературе Д- хромовых ванн (непосредственное хромирование без подслоя).

Основные отличия состава ванн и процесса:

- введение в электролит щелочи NaOH до 70г/л;
- температура электроплита в процессе электролиза - 20°C;
- высокий выход металла по току - до 35%;
- относительно высокая плотность катодного тока для данной температуры до 100 А/дм².

Анализ литературного материала показывает, что тетрахроматная ванна у различных исследователей имеет различный количественный состав.

В пределах предлагаемых различными авторами режимов электролиза тетрахроматные электролиты имеют существенные преимущества перед универсальной ванной и её модификациями:

- высокий выход металла по току - до 35%;
- низкая температура электролита способствует снижению количества уносимого в атмосферу вредных веществ;
- широкий предел катодной плотности тока в сочетании с высоким выходом металла по току обеспечивает высокую скорость осаждения металла - 60... 90 мкм/час и более;
- высокая рассеивающая способность;
- низкая чувствительность электролита к примесям тяжелых металлов;
- хромовые осадки применимы в качестве антикоррозионных покрытий без подслоя.

В силу указанных преимуществ тетрахроматный электролит находит

все более широкое применение в промышленности, главным образом для защитно-декоративного хромирования стали без подслоев меди и никеля. В ремонтном производстве тетрахроматный электролит применения ещё не нашёл.

Разработанный А.Н. Сысоевым с сотрудниками [12, 27] саморегулирующийся тетрахроматный электролит на базе сульфата и карбоната кальция основан на обратимом характере растворимости CaSO_4 в хромовом электролите. Как было показано, растворимость CaSO_4 является слишком высокой для применения его вместо H_2SO_4 с целью "саморегулирования" содержания SO_4^{2-} . Эту растворимость удалось снизить растворением CaCO_3 в хромовых электролитах при наличии донной фазы в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и осуществить принцип "саморегулирования" постороннего аниона. Электролит характеризуется высоким выходом металла по току (до 40%), обладает пониженной агрессивностью и рекомендуется, главным образом, для получения защитно-декоративных покрытий. Электролит характеризуется следующим составом (в г/л):

- хромовый ангидрид - 270;
- CaCO_3 - 60;
- CaSO_4 - 12.

Режим электролиза: $D_k = 10 \dots 50 \text{ А/дм}^2$, температура $-18 \dots 22^\circ\text{C}$.

Осадки хрома обладают невысокой микротвердостью (4900...5900 МПа), повышенной пластичностью, вязкостью, легко полируются до зеркального блеска, имеют хорошее сцепление со стальной подложкой, отличаются пониженной трещиноватостью. Скорость осаждения металла достигает величины 45...60 мкм/час. Однако как показано в работе [28] возможности такого типа электролитов далеко не исчерпаны. Они могут быть применены для интенсификации процесса хромирования и получения не только защитно-декоративных, но и износостойких покрытий.

Средствами, воздействующими на вещество в приэлектродном слое с целью интенсификации процесса электроосаждения хрома, являются различные токовые режимы и механическое перемешивание.

В большей степени изучены процессы и определены токовые режимы

при хромировании на токе переменной полярности. Тем не менее явления, имеющие место в процессе электроосаждения хрома при периодическом изменении направления тока, изучены еще недостаточно [29]. Установлено, однако, что особенностями этого процесса является осаждение менее твердых и напряженных, более равномерных, мелкопористых осадков хрома. Д.В. Плетнев и В.Н. Брусенцова сформулировали два основных правила, которыми следует руководствоваться при реверсировании тока.

Первое из них - наиболее благоприятное влияние на процесс хромирования и свойства покрытий оказывает малый (относительно) период катодной и анодной поляризации. По данным Д.В. Плетнева [29] и др. оптимальными периодами является $t_k = 2$ мин, $t_a = 2$ с, где t_k - время катодной поляризации (прямой полярности), t_a - время анодной поляризации (обратной полярности). Однако по другим литературным данным [30], эти периоды существенно увеличены: $t_k = 15$ мин, $t_a = 10 \dots 60$ сек.

По данным одного из заводов [31], где освоен процесс беспритирочного пористого хромирования поршневых колец, режимы реверсирования тока следующие: $t_k = 20 \dots 22$ мин, $t_a = 20 \dots 30$ сек.

Этот режим при $D_k = D_a = 50 \dots 55$ А/дм² и температуре электролита 54...56°С позволяет повысить чистоту поверхности хромового покрытия, где полностью отсутствуют глобулин, уменьшить остаточные напряжения, улучшить равномерность распределения хрома, сократить продолжительность процесса хромирования колец на 25%.

Второе правило, являющееся выводом из многочисленных исследований: максимальная равномерность осаждения обеспечивается при соотношении катодного и анодного периодов $t_k : t_a = 60 : 1$

Реверсирование тока позволяет вести процесс хромирования деталей машин при повышенных плотностях катодного тока (в универсальном электролите до 140 А/дм²), что приводит к увеличению скорости осаждения металла.

В литературе [29] отмечается увеличение износостойкости хромовых покрытий, меньшее снижение усталостной прочности хромированной стали 45 на

токе переменной полярности.

Таким образом, реверсирование тока при электроосаждении хрома позволяет в определенной степени улучшить равномерность распределения металла по поверхности и его структуру, основные физико-механические свойства покрытий, несколько интенсифицировать процесс.

Эффективным способом повышения производительности процесса электроосаждения хрома является принудительное перемешивание [32], обновление раствора в зоне электролиза, более интенсивный отвод от катода продуктов электрохимических реакций и подвод электроактивных ионов.

Введение УЗ колебаний в приэлектродные слои способствует уменьшению поляризации вследствие размешивания электролита в прикатодной зоне. Ультразвук оказывает различное влияние на процесс в зависимости от природы осаждаемого металла. Если при никелировании УЗ колебания применяются успешно [29], то их роль на процесс хромирования дискуссионна [29, 33, 34].

Ф. Мюллер и Х. Кюсс [33] установили влияние ультразвуковых колебаний на структуру и физико-механические свойства электроосажденной меди (диспергирование структуры, увеличение микротвердости, прочности сцепления и сопротивления разрыву). Одновременно ими установлено увеличение выхода металлического хрома по току и улучшение некоторых механических свойств хромовых покрытий под воздействием ультразвука.

Такие же изменения обнаружил А. Ролл [34].

И. С. Вороницын [35] показал что, хромирование в ультразвуковом поле способствует значительному увеличению микроискажений, и этим, видимо, вызвано повышение микротвердости осадков хрома на 8...10%.

Кроме того, применение ультразвука дало возможность получить более упорядоченную структуру верхнего слоя хрома. Все эти преимущества достигаются при плотностях катодного тока выше 80 А/дм^2 .

Резюмируя, можно констатировать, что применение ультразвуковой техники и технологии при нанесении хромовых покрытий не дает ощутимых как количественных, так и качественных преимуществ, в то время как ультразву-

ковое оборудование является и дорогим и сложным в обслуживании. По указанным причинам применение УЗ не нашло никакого применения в процессе хромирования на ремонтных предприятиях сельскохозяйственного назначения и в авторемонте.

Следует, однако, указать на эффективность применения ультразвука в процессе предварительной обработки деталей с целью разрушения на их поверхности пленок, препятствующих получению высокой прочности сцепления хромовых покрытий.

Указанные способы интенсификации электроосаждения хрома при всех их достоинствах не лишены существенных недостатков, основные из которых являются:

1. Сравнительно незначительный технический и экономический эффект от их применения.
2. Сложность применяемого оборудования, которое не всегда может быть использовано в условиях ремонтных предприятий
3. Большая трудность нанесения местных покрытий на небольшие изношенные участки крупногабаритных деталей.

Другой более простой и универсальный способ механического воздействия на процесс электроосаждения хрома является прокачка электролита через зону электролиза.

Процесс электроосаждения хрома в перемешиваемых электролитах изучался рядом исследователей [4, 36].

Г. Д. Сарджент [36] впервые обнаружил, что выход металлического хрома по току снижается по мере увеличения интенсивности перемешивания электролита.

Несколько позднее В. В. Шишкин и Е.В. Гернет установили, что при вращении катода частотой 200 мин^{-1} при температуре 25 и 45°C выход металлического хрома по току в зависимости от катодной плотности тока снижается по сравнению с покоящимся электродом. При этом зона блестящих осадков расширена в сторону больших плотностей катодного тока.

Н. Д. Бирюков и С. П. Макарьева отмечают, что если хромировать быстровращающийся латунный электрод ($\omega=8,3\text{c}^{-1}$), то он не только не покрывается хромом при плотности катодного тока $100\text{A}/\text{дм}^2$, но даже растворяется. Достаточно, однако, на секунду приостановить вращение, как катод мгновенно покрывается металлическим хромом.

При изучении поляризационных явлений в условиях перемешивания электролита А. Т. Ваграмян и Д. Н. Усачев [2] показали, что поляризационные кривые принимают другую форму, что указывает на изменение кинетики катодного процесса хромирования с принудительной конвекцией раствора. Заметное влияние перемешивания раствора хромовой кислоты на изменение величины поляризации платинового катода обнаружили А.И. Левин и А.И. Фаличева.

Подобные исследования показали, что начало выделения металлического хрома на вращающихся катодах происходит при значительно больших плотностях катодного тока, чем на покоящихся, о чем наглядно свидетельствуют кривые катодной поляризации, снятые гальваностатическим способом. Аналогичные явления обнаружены при исследовании процесса электроосаждения хрома в растворах тетрахроматного типа. При потенциалах катода, соответствующих выделению водорода и металлического хрома, перемешивание не оказывает влияние на скорость электродных реакций в отличие от области потенциалов неполного восстановления хромовой кислоты, что, впрочем, не согласуется с данными других авторов. По данным Ю.Ю. Матулиса и М.А. Мицкуса, с повышением скорости вращения катода постепенно возрастает также потенциал выделения водорода и металлического хрома. В работах [37, 38, 39] показано, что при достаточно высокой интенсивности перемешивания и обновления электролита в межэлектродном пространстве выход металла по току существенно возрастает. Так, в электролитах хромирования стандартного типа при температурах растворов $40\text{...}60^\circ\text{C}$ и скорости их прокачки в межэлектродном пространстве $4\text{...}6$ м/с. выход металла по току составлял $35\text{...}45\%$ при $D_{\text{к}} = 750\text{...}1150 \text{ A}/\text{дм}^2$, т.е. он возрастал в 3 раза по сравнению со стационарной ван-

ной. Эти факты свидетельствуют о существенном влиянии перемешивания электролита на скорость и характер катодных реакций в процессе электроосаждения хрома.

Базируясь на результатах теоретических и экспериментальных исследований, на современных представлениях теории массопереноса в движущейся жидкости, Г. С. Левицкий, В. Г. Поляков, Н.Н. Колесников, И.А. Бегагоен [40], И. С. Вороницш с сотрудниками [35] и др. осуществили теоретические и производственно-технологические разработки процесса электролитического хромирования в проточном электролите, доведя этот процесс до практического применения. Анализ литературных источников показал, что принудительная циркуляция электролита в анодно-катодном пространстве является положительным фактором, способствующий повышению эффективности процесса электроосаждения хрома.

Циркуляция электролита, влияющая на диффузию ионов к поверхности электродов, дает возможность в соответствии с основными уравнениями теории диффузионного перенапряжения с учетом конвективной диффузии уменьшить толщину диффузионного слоя и повысить тем самым предельную плотность тока. По данным И. С. Вороницына [35] увеличение скорости протекания электролита до 0.80 м/с позволило повысить скорость осаждения хрома на 25... 30%. Явления конвективной диффузии позволяют не только повышать производительность процесса, но и улучшить качество получаемых покрытий - повысить их твердость, износостойкость. Метод принудительной циркуляции электролита дает возможность осуществить местное нанесения покрытий на крупногабаритные детали и на детали сложной конфигурации без их полного погружения в электролит. Тем самым появляется возможность расширения номенклатуры восстанавливаемых и упрочняемых электролитическими покрытиями деталей. Принудительная циркуляция электролита дает возможность целенаправленно, по заранее разработанной программе, изменять параметры процесса электроосаждения хрома и получать покрытия с заранее заданными свойствами. Кроме этого появляется возможность комплексной механизации, автоматизации тех-

нологических процессов электроосаждения хрома, широкого применения роботехники в гальваностегических процессах.

Циркуляция электролита осуществляется насосными установками различной модификации. Как показала практика, одним из слабых мест таких установок являются кислотостойкие насосы. Наиболее надежными являются погружные кислотостойкие насосы.

Однако имеются примеры безнасосных устройств для перекачки электролита [41, 42]. Была предложена установка, в которой электролит подается в отдельный электролизер под действием избыточного давления воздуха в другой емкости. Хотя в данном случае исключается применение насоса, однако появляются и сохраняются другие, не менее существенные недостатки:

- опасность загрязнения электролита, несмотря на применение различных фильтров;

- пузырьки выделяющихся газов уносят в вытяжную вентиляцию и в атмосферу значительное количество электролита, что заметно ухудшает экологические параметры гальванического участка и увеличивает материальные затраты на процесс хромирования;

- увеличивает неравномерность осаждения покрытий;

- снижает прочность сцепления покрытия с подложкой.

Резюмируя вышеизложенное, необходимо отметить, что избыточное давление электролита для его перекачки насосами или сжатым воздухом оказывает и отрицательное влияние на весь процесс электролиза и свойства получаемых покрытий.

Как показывают исследования более приемлемым представляется способ циркуляции электролита хромирования в системе с пониженным давлением по сравнению с атмосферным [41]. В данном случае создаваемый определенный вакуум в электролизере не только обеспечивает циркуляцию электролита, но и в большой степени оказывает положительное влияние на процесс хромирования, улучшая физико-механические свойства покрытий и повышая производительность процесса хромирования. Этот новый принцип заслуживает детальной

проработки и может найти широкое распространение в промышленной гальваностегии.

ГЛАВА 2. Некоторые электрохимические аспекты механизма электроосаждения хрома.

Электролиты хромирования на основе шести валентных соединений хрома готовятся из нескольких компонентов, основным из которых является хромовый ангидрид. Концентрация хромового ангидрида может колебаться в широких пределах (от 150 до 900 г/л).

Совокупность процессов, происходящих при электроосаждении хрома и обуславливающих образование гальванопокрытий различного вида (блестящих, матовых, черных, цветных) с различными свойствами, механизмы этих процессов явились предметом изучения многих исследователей [1, 4 и др.] .

Однако и до настоящего времени многие вопросы теории хромирования выяснены еще недостаточно, а по многим аспектам теории имеются различные мнения [1, 2, 4]. В настоящее время считается общепринятым и доказанным, что в процессе электролиза на катоде образуется пленка, которая обуславливает получение металлического хрома. Поэтому центральной проблемой теории хромирования является изучение её состава, структуры, физико-химических свойств, а также роль, которую играет эта пленка на комплекс электрохимических реакций в процессе электроосаждения хрома. Исследованиями установлено, что катодные пленки имеют неоднородный состав и структуру. Эти параметры катодной пленки обуславливаются концентрацией веществ в электролите, плотностью катодного тока, значением рН раствора, температурой, степенью восстановления хромовой кислоты, гидродинамическим состоянием раствора в приэлектродном слое и другими факторами.

Рассмотрим некоторые явления в приэлектродном слое при электролитическом хромировании. Прежде всего, следует отметить, что хром осаждается из растворов хромовой кислоты, поэтому на катоде восстанавливается многовалентный сложный анион. При его восстановлении, как считают многие исследователи, образуются соединения промежуточной валентности, а на катоде протекает одновременно несколько сопряженных реакций. Процесс катодного восстановления хрома до металла усложняется наличием в ванне некоторых

посторонних анионов-катализаторов (сульфатов, фторидов, хлоридов, йодионов или их определенных сочетаний), а также склонностью электролитического хрома к быстрой пассивации.

Ввиду очень обширного изложения теории и практики хромирования в литературе и противоречивого характера высказываний и гипотез по некоторым актуальным теоретическим вопросам механизма образования электролитического хрома, рассмотрим основные аспекты теории хромирования, указывающие на некоторые пути совершенствования и ускорения этого низкопроизводительного процесса.

Каталитическое действие ионов SO_4^{2-} на процесс электролитического хромирования из растворов хромовой кислоты впервые установили Н. Карвет и В. Карры [43], хотя металлический хром в виде электролитических покрытий был получен значительно раньше.

Наиболее детально процесс электроосаждения хрома был изучен и доведен до промышленного применения почти одновременно Сарджентом [36] и Либрейхом [44].

На основе опытных данных того времени Либрейх выдвинул теорию стадийного разряда Cr^{6+} до металла, причем последняя ступень электрохимической реакции $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)} \rightarrow \text{Cr(0)}$ происходит только после образования на катоде пленки из продуктов неполного восстановления хромовой кислоты (окислов 2-х и 3-х валентного хрома). Ионам SO_4^{2-} Либрейх приписывал растворяющее действие на коллоидную пленку.

Теория ступенчатого восстановления хромовой кислоты до металла была развита Н.Б. Бирюковым с сотр. [45] которые не без основания предполагали, что решающую роль в восстановлении хромовой кислоты до Cr_2O_3 и далее до CrO оказывает выделяющийся на катоде атомарный водород. Ионы SO_4^{2-} , по Н.Д.Бирюкову, растворяют пленку окислов трех- и двухвалентного хрома. Эта теория стадийного восстановления хромовой кислоты до металла находит все большее подтверждение и в трудах современных исследователей, и по нашему мнению, является наиболее правдоподобной.

Аналогичные взгляды на весь механизм электровосстановления хромовой кислоты были описаны Сарджентом [36], причем им впервые была выдвинута гипотеза об образовании на катоде пленки, состоящей из продуктов неполного восстановления хромовой кислоты и проникаемая только для ионов водорода. На основе собственных исследований Сарджент пришел к выводу, что до металла разряжается не Cr^{2+} , а Cr^{3+} .

Эта точка зрения нашла поддержку в трудах многих последующих исследователей.

Другую гипотезу о катодных процессах при электроосаждении хрома выдвинул Мюллер [46]. В отличие от Либрейха, который обнаружил на поляризационной кривой 4 ветви, Мюллер обнаружил лишь 2 ветви, в результате анализа которых пришел к выводу об осаждении металлического хрома непосредственно из шестивалентного иона. К тому же добавки трехвалентного хрома не приводили к существенному изменению выхода металла по току, что усиливало исследователя в первоначальное мнение. Постороннему аниону SO_4^{2-} Мюллер отводил роль фактора, задерживающего разряд проникающих к катоду через пленку ионов водорода, удлиняющего время соприкосновения этих ионов с молекулами хром-хромата (материала катодной пленки) и способствующего растворению последних.

Отстаивая основную идею Мюллера о непосредственном восстановлении шестивалентного хромат-иона, Каспер базировался на результатах известных экспериментов [47], согласно которым катионы металлов (никеля, железа, меди и др.), присутствующие в электролите хромирования, совместно с хромом не осаждаются, хотя их равновесные потенциалы более электроположительны по сравнению с трехвалентными и двухвалентными ионами хрома. Ионы SO_4^{2-} в теории Каспера рассматриваются как пленкообразующие, легко адсорбирующиеся ионы на поверхности положительно заряженных частиц золя хром-хромата. Эти ионы способствуют при незначительных их концентрациях снижению электрофоретической скорости частиц золя и повышению проницаемости коллоидной пленки, т.е. росту выхода металла по току. Рост ионов SO_4^{2-} и

приводит к росту толщины коллоидной катодной пленки, снижению её проницаемости для реагирующих веществ, и, как следствие, к снижению выхода металлического хрома по току. Подобное двойное действие постороннего аниона в теории Каспера было развито в трудах советских ученых В.И. Лайнера и Н.Т. Кудрявцева [4]. Они считали, что ионы SO_4^{2-} образуют с трехвалентным хромом комплексы, которые, проникая через пленку, разряжаются на катоде с освобождением сульфат-ионов А.И. Левин и А.И. Фаличева [48], придерживаясь иных взглядов, объясняют каталитическое воздействие посторонних анионов растворением катодной пленки, полагая, что гидроксиды пленки превращаются в хромовосерные кислоты, диссоциируют на отрицательно заряженные ионы и удаляются от катода.

Как известно из термодинамических данных, прежде всего должно происходить восстановление шестивалентного иона хрома до трехвалентного состояния, а затем ионов водорода и ионов хрома до металлического состояния. Несмотря на положительное значение потенциала восстановления хромат-ионов до трехвалентного состояния, если поляризовать хромовый электрод в растворе хромовой кислоты, на катоде происходит в основном разряд ионов водорода. Как показано в работах А.Т.Ваграмяна, потенциал восстановления линейно меняется в зависимости от логарифма плотности тока (рис. 2.1), согласно уравнению Тафеля

$$\varphi = a - b \lg i.$$

По его мнению дополнительная задержка разряда ионов водорода в случае электролиза хромовой кислоты связана с наличием на поверхности электрода прочной окисной пленки. Действительно, в ряде работ присутствие окисной пленки на поверхности электрода в растворах хромовой кислоты экспериментально показано различными методами. По всей вероятности, при поляризации катода в хромовой кислоте окисленная поверхность не восстанавливается ни электрохимически, ни атомарным водородом. Если поверхностные окисные пленки оказывают некоторое тормозящее действие на восстановление ионов водорода, то для восстановления хромат-ионов они

представляют очень большое препятствие, даже при поляризации катода до "высоких отрицательных потенциалов. Это указывает на то, что в данном

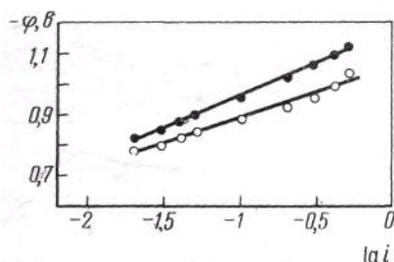


Рис. 2.1. Зависимость потенциала от логарифма плотности тока при электролизе растворов 1N H_2SO_4 (\circ) и 1N $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (\bullet) на хромовом катоде (18°C)

случае состояние поверхности электрода играет гораздо более существенную роль в восстановлении хромат-ионов, чем такой важный электрохимический фактор, каким является величина поляризации катода.

По данным Н.А.Балашовой [] резкое торможение восстановления хромат-ионов на окисленной поверхности хромового электрода связано с тем, что в результате окисления поверхность приобретает отрицательный заряд, препятствующий адсорбции анионов CrO_4 , HCr_3O_7 и, следовательно, их восстановлению.

Таким образом, в растворе чистой хромовой кислоты хромат-ион не восстанавливается на поверхности хромового электрода даже при высоких отрицательных потенциалах. Однако при добавлении в раствор хромовой кислоты небольшого количества некоторых посторонних анионов, например, сульфат-ионов, Cl^- , SiF_6^{2-} и др. восстановление хромат-ионов становится возможным. При изменении характера протекающей на электроде реакции изменяется также и ее скорость. Эти изменения, естественно, отражаются и на форме поляризационной кривой.

Исследования А. Т. Ваграмяна [2] показали, что форма поляризационной кривой существенно изменяется при введении в хромовую кислоту сульфат-ионов (рис.2.2а). Если без добавки посторонних анионов кривая

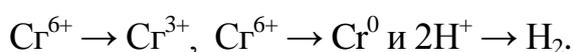
имеет плавный характер и на электроде во всем интервале плотностей тока происходит выделение водорода, то в присутствии сульфат-ионов кривая состоит из двух дискретных ветвей *ab* и *cd*, отличающихся характером электродных реакций. Действительно, на ветви *ab* происходит реакция



На ветви *cd* протекают одновременно три реакции:

выделение металлического хрома, неполное восстановление хромовой кислоты (до Cr^{3+}) и выделение водорода.

В дальнейшем реакции восстановления шестивалентных ионов хрома до трехвалентного состояния, осаждения металлического хрома и выделения водорода для краткости будем обозначать соответственно уравнениями

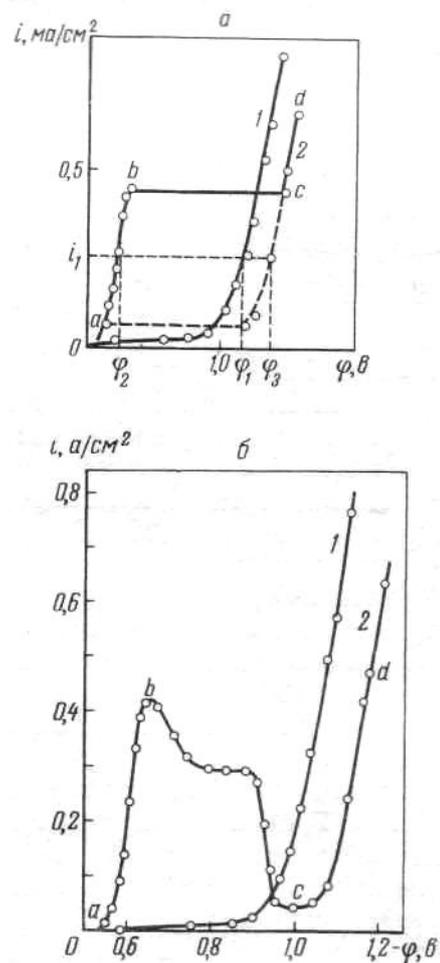


Как видно из рис. 2.2, а, при снятии кривых гальваностатическим способом переход от одной ветви к другой происходит резким скачком. В случае использования потенциостатической схемы (рис. 2.2, б) переход происходит плавно, причем кривые, снятые в прямом и обратном направлении, совпадают [2]. Однако в этом случае переход носит аномальный характер, так как с повышением потенциала электрода (участок *bc*) сила тока не увеличивается, как обычно, а, наоборот, уменьшается. Эти аномалии указывают на изменения состояния поверхности электрода в области потенциалов *cd* и резкое различие между энергетическими условиями, в которых протекают реакции в областях потенциалов первой ветви *ab* и второй ветви *cd*.

По мнению М.А.Шлугера и А.Т.Ваграмяна посторонние анионы влияют на поверхностное состояние катода и таким путем воздействуют на электродные процессы. Хотя как будет показано ниже, посторонние анионы могут изменить состояние восстанавливающихся ионов хрома. Исходя из поляризационных кривых, можно предполагать, что поверхность электрода может находиться в различном состоянии в растворе хромовой кислоты.

Рис. 2.2 Зависимость плотности тока от потенциала при электролизе 2,5 моль/л хромовой кислоты без добавок (1) и с добавкой 0,025 моль/л H_2SO_4 (2), определенная на хромовом катоде гальваностатическим способом (а) и потенциостатическим методом (б) при $18^\circ C$

Пунктирная кривая означает обратный ход кривой 2



Перечисленные факты указывают, что основной причиной, вызывающей, различие характера реакции на катоде при постоянном составе электролита, является изменение поверхностного состояния электрода.

Таким образом, при восстановлении хромовой кислоты на хромовом электроде наблюдаются в основном три крайних состояния поверхности электрода: активная поверхность (см. рис. 2.2, а, кривая 2, участок аб), пассивная (окисленная) поверхности (см. рис. 2.2, а, кривая 1) и поверхность, покрытая пленкой из продуктов электролиза (рис. 2.2, а, кривая 2, участок cd). Указанные состояния и определяют скорость и характер протекающих катодных реакций.

Совершенно иначе ведут себя в хромовой кислоте такие электроды, как никель, кобальт, железо и хром. Эти металлы отличаются наличием

на их поверхности прочной окисной пленки. В растворах хромовой кислоты они не только не растворяются, но дополнительно пассивируются. На таких электродах в хромовой кислоте без добавок не происходит восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} , несмотря на высокую поляризацию электрода. Только в присутствии добавок некоторых посторонних анионов восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} становится возможным.

Следует отметить, что детально механизм действия посторонних анионов еще не выяснен. Однако можно предполагать, что необходимым условием для восстановления на электроде сложного аниона является адсорбция его на поверхности катода. При необратимой адсорбции хромат-ионов происходит частичное разложение, что облегчает дальнейшее восстановление адсорбированных анионов. Как указывалось, на окисленной поверхности затрудняется адсорбция анионов из-за отрицательного заряда, что является причиной торможения их восстановления.

На активной поверхности, как уже указывалось, происходит лишь неполное восстановление хромат-ионов. Как известно, реакция восстановления хромат-ионов до трехвалентного состояния происходит с участием водородных ионов



В условиях обратимости при активности ионов, равной единице, потенциал восстановления хромат-ионов $\varphi_0 = 1,3 \text{ В}$. Такой положительный потенциал восстановления хромовой кислоты, как уже отмечалось, имеет место лишь на угольном электроде. На других же металлах восстановление хромат-ионов происходит при потенциалах, значительно смещенных в отрицательную область от равновесного значения.

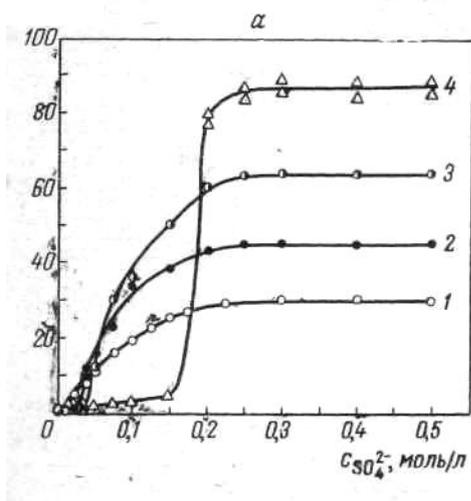
Как уже указывалось, независимо от природы металла катода скорость неполного восстановления хромат-ионов увеличивается с перемешиванием электролита. Следовательно, процесс восстановления шестивалентных ионов хрома до трехвалентного состояния на всех металлах имеет диффузионную природу ограничения.

Поскольку скорость реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ определяется диффузионными явлениями, то естественно ожидать, что при заданных условиях скорость восстановления шестивалентных ионов хрома до трехвалентного состояния будет иметь определенное предельное значение. Однако это значение не является истинным предельным током, так как при дальнейшем повышении потенциала скорость реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ не сохраняется постоянной, а резко уменьшается вследствие изменения поверхностного состояния электрода. Поэтому такой предельный ток целесообразно называть максимальным током (I_{max}).

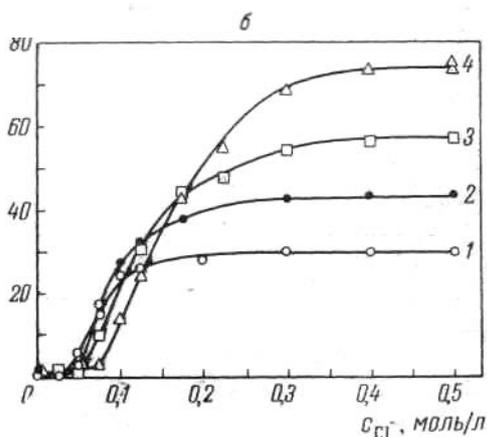
Неполное восстановление хромат-ионов, как и следовало ожидать, увеличивается с повышением концентрации хромовой кислоты.

Скорость неполного восстановления хромовой кислоты сильно зависит также от концентрации посторонних анионов [2].

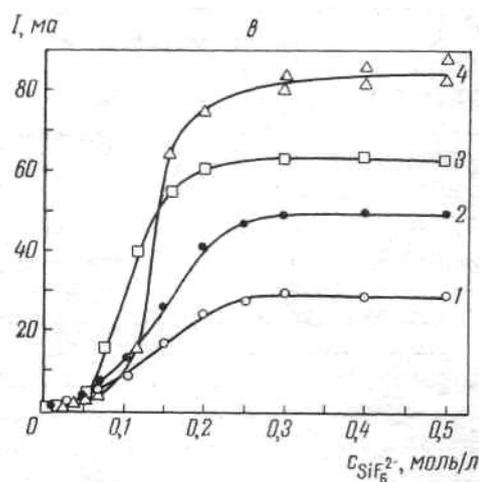
I, mA



I, mA



I, mA



I, mA

Рис. 2.3. Зависимость скорости восстановления $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ от концентрации посторонних анионов при различных температурах

a — SO_4^{2-} ; *б* — Cl^- , *в* — SiF_6^{2-} .

1—20°, 2—40°, 3—60°, 4—80° C

Из рисунка 2.3 видно, что при низких концентрациях анионов скорость процесса $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ зависит не только от концентрации, но и от природы аниона. Однако при повышенных концентрациях анионов, начиная с концентраций примерно 0,15—0,3 М, скорость восстановления $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ не зависит от дальнейшего увеличения концентрации аниона и мало зависит от его природы.

Интересно отметить, что при плотности тока, соответствующей второй ветви поляризационной кривой, пленка на поверхности электрода образуется не сразу, а спустя некоторое время после начала электролиза. Это наглядно показывают осциллограммы $\varphi - t$ (рис. 2.4), состоящие из двух участков: площадки более низкого потенциала (I), соответствующей неполному восстановлению хромовой кислоты, и участка высокого потенциала (II), соответствующего области электроосаждения хрома. При увеличении плотности тока продолжительность площадки I, как видно из рисунка, сокращается.

Опыт показывает, что пленки, образованные в процессе электролиза в присутствии сульфат-ионов, имеют значительную толщину и их можно визуально наблюдать. На рис. 2.5 представлена серия кинокадров, иллюстрирующих разрушение пленки при снижении потенциала от области электроосаждения хрома к области неполного восстановления хромат-ионов. Особенность представленной на снимках пленки заключается в том, что она представляет собой как бы сплошной чехол, покрывающий поверхность электрода.

При снижении плотности тока пленка набухает, распадается и удаляется с электрода кусками, которые затем растворяются в электролите.

Интересно отметить, что пленка, образующаяся на катоде в присутствии хлорид-ионов, почти не разрушается в хромовом электролите при снижении потенциала и остается на катоде, извлеченном из электролита, в нерастворенном состоянии. При добавлении сульфат-ионов пленка разрушается, но значительно медленнее, чем в отсутствие хлоридов.

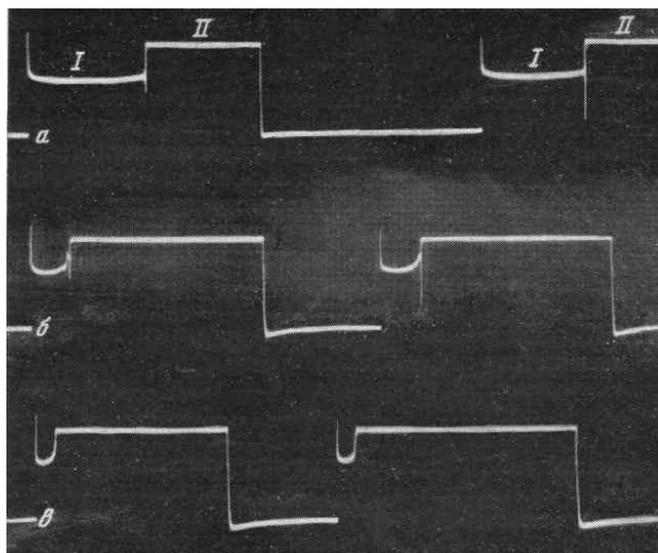


Рис. 2.4. Осциллограммы $\varphi - t$, снятые на хромовом катоде при электролизе раствора 2,5 моль/л хромовой кислоты с добавкой 0,025 моль/л H_2SO_4 при 20°C и различных плотностях тока $a - 100$; $б - 150$; $в - 200 \text{ ма/см}^2$

Это показывает, что свойства пленки, в частности, ее растворимость, сильно меняются с изменением природы посторонних анионов, добавленных в хромовую кислоту.

Поскольку при определенных условиях фазовая пленка является достаточно толстой и прочной, то ее состав можно изучить аналитически, применяя для этого различные методы извлечения пленки из электролита. Такие исследования показали [2], что в состав пленки входят Cr^{3+} , Cr^{6+} и SO_4^{2-} . Концентрация ионов трехвалентного хрома и сульфат-ионов в пленке выше, чем в объеме раствора, а концентрация ионов шестивалентного хрома — меньше. Например, при электролизе раствора, содержащего 50 г/л CrO_3 и 2,5 г/л H_2SO_4 , 1 мл раствора приэлектродного слоя содержит 0,015 г Cr^{3+} , 0,014 г Cr^{6+} и 0,01 г SO_4^{2-} . Это соответствует уменьшению концентрации Cr^{6+} в 1,5 раза, увеличению $[\text{Cr}^{3+}]$ в 14 раз и увеличению $[\text{SO}_4^{2-}]$ в 4 раза по сравнению с исходными концентрациями в растворе.

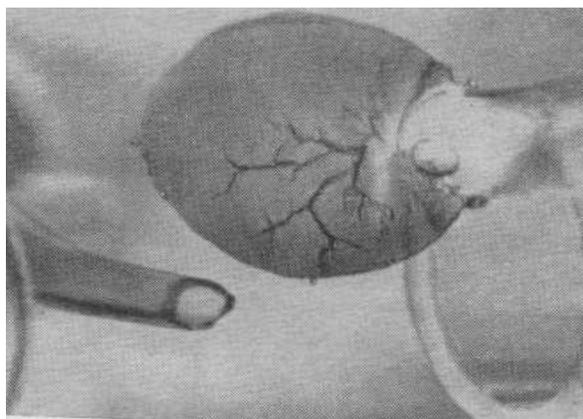
Из приведенных результатов видно, что точное определение толщи-

ны, структуры и химического строения катодной пленки представляет большие трудности. Тем не менее на основании имеющихся данных можно утверждать, что образующаяся при электролизе на катоде пленка отличается по соотношению компонентов от состава электролита и что она является многослойной и существенно тормозит восстановление ряда ионов. Это вызывает повышение катодного потенциала до значений, соответствующих осаждению металлического хрома на катоде.

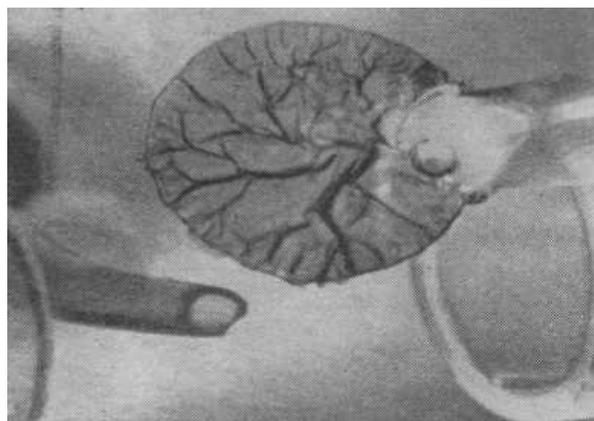
При переходе от активного состояния электрода к другому состоянию, когда электрод покрыт фазовой пленкой из продуктов реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, меняются не только природа поляризации и абсолютная скорость катодной реакции, но также и закономерности реакции восстановления. Действительно, как уже указывалось выше, на активном электроде скорость восстановления хромат-ионов определяется подачей вещества к электроду, и поляризация носит концентрационный характер. Соотношение концентраций у поверхности электрода (c_x) и в растворе (c_0) определяется уравнением $c_x/c_0 = \exp^{(-nF\phi/RT)}$. Чем больше потенциал электрода ϕ , тем больше различие между c_x и c_0 и, следовательно, больше должен быть эффект перемешивания раствора, снижающего концентрационную поляризацию. Однако опыт показывает, что при больших потенциалах электрода перемешивание не оказывает влияния на скорость электродной реакции, в отличие от области меньших потенциалов. Это указывает на существенное изменение закономерностей катодного процесса при переходе в область более отрицательных потенциалов.

Такое изменение закономерностей электродной реакции связано с наличием пленки на поверхности катода.

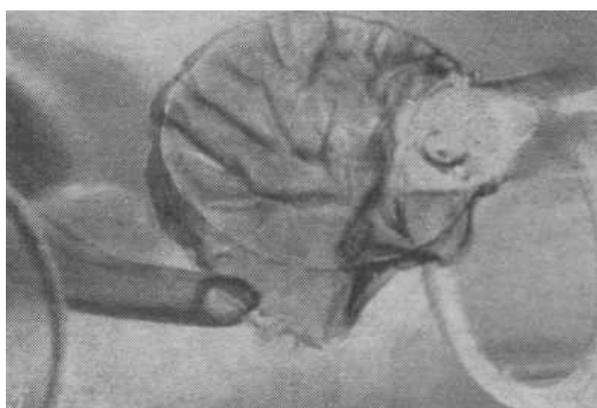
Наличие пленки на поверхности электрода меняет и другие закономерности катодного процесса.



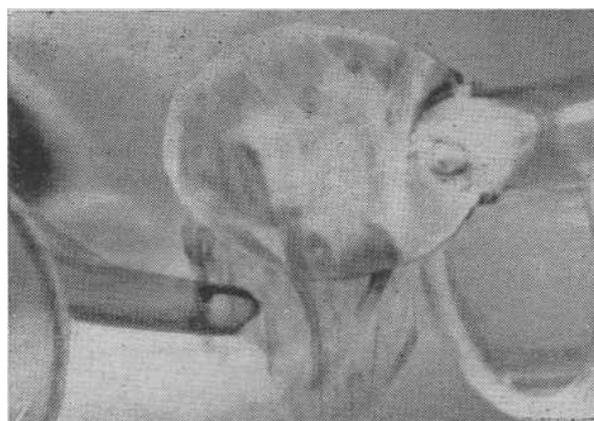
1



2



3



4

Рис. 2.5. Кинокадры разрушения плёнки с поверхности хромового катода ($S_k=1.5\text{см}^2$) в электролите, содержащем 50 г/л CrO_3 + 5г/л H_2SO_4 после снижения потенциала катода ($\varphi=-1,0\text{В}$ отн. н.в.э.) до $\varphi=-0,3\text{В}$: 1 – 9,5с после снижения потенциала; 2 – 11сек.; 3 - 29сек.; 4 - 35сек.; 5 - 41сек.. Температура 20°C



5

Так, влияние температуры на скорость катодной реакции различно в области потенциалов первой и второй ветви. Это наглядно видно из данных Роджерса и Бура [49] изучавших влияние температуры на поляризационные кривые $\varphi - i$ (рис. 2.6). Из рисунка видно, что в области первой ветви повышение температуры затрудняет протекание электродной реакции, а в области второй ветви, наоборот,— облегчает. Такое различие во влиянии температуры связано с изменением состояния поверхности электрода. Возможно, что в случае активного электрода повышение температуры усиливает окисление поверхности электрода, что снижает его активность и, следовательно, скорость электродного процесса. Образовавшаяся на поверхности электрода пленка из продуктов электролиза защищает электрод от окисления и играет положительную роль. При переходе от потенциалов первой ветви к потенциалам второй ветви абсолютная скорость реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ резко уменьшается, несмотря на значительно более отрицательные величины потенциалов. Это видно из рис. 2.7, где представлены парциальные кривые 2—4, соответствующие трем реакциям в области потенциалов второй ветви. Если кривую *ab*, соответствующую изменению скорости реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, экстраполировать от потенциала электрода на первой ветви до значений потенциалов второй ветви (кривая 3), то абсолютная скорость реакции

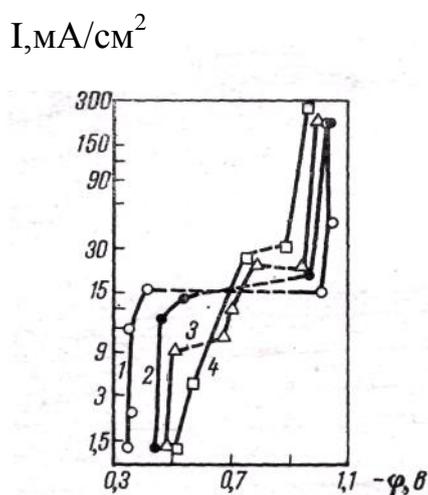


Рис. 2.6. Зависимость тока от потенциала при электролизе раствора 2,5 моль/л хромовой кислоты с добавкой 0,025 моль/л H_2SO_4 при температуре: 1 — 25°; 2 — 45°; 3 — 65°; 4 — 85° С

$\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ будет на несколько порядков больше, чем наблюдается в действительности. Это показывает, что на электроде, покрытом пленкой, реакция $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ резко тормозится.

Следует отметить, что из-за возникновения фазовой пленки на поверхности электрода происходит также некоторое торможение реакции разряда ионов водорода по сравнению с реакцией в растворе хромовой кислоты без добавки посторонних анионов, когда поверхность электрода находится в пассивном состоянии.

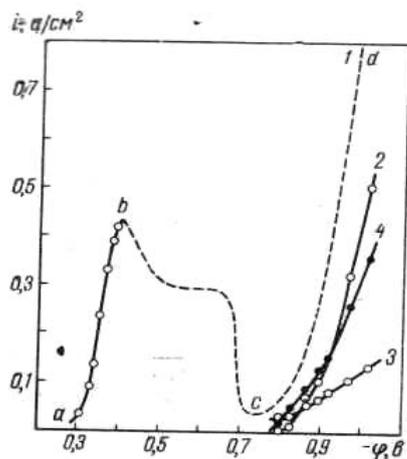


Рис. 2.7. Зависимость тока от потенциала при электролизе раствора 2,5 моль/л хромовой кислоты с добавкой 0,025 моль/л H_2SO_4

1 — общая кривая;
2—4 — парциальные кривые:
2 - для реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^0$,
3 — для реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$,
4 — для реакции $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$

Из изложенного видно, что скорость восстановления шестивалентных ионов хрома до трехвалентного состояния резко тормозится в области более отрицательных потенциалов по сравнению с менее отрицательными. Поскольку реакция $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ является энергетически наиболее выгодной при электролизе хромовой кислоты, то ее торможение создает благоприятные условия для протекания реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^0$.

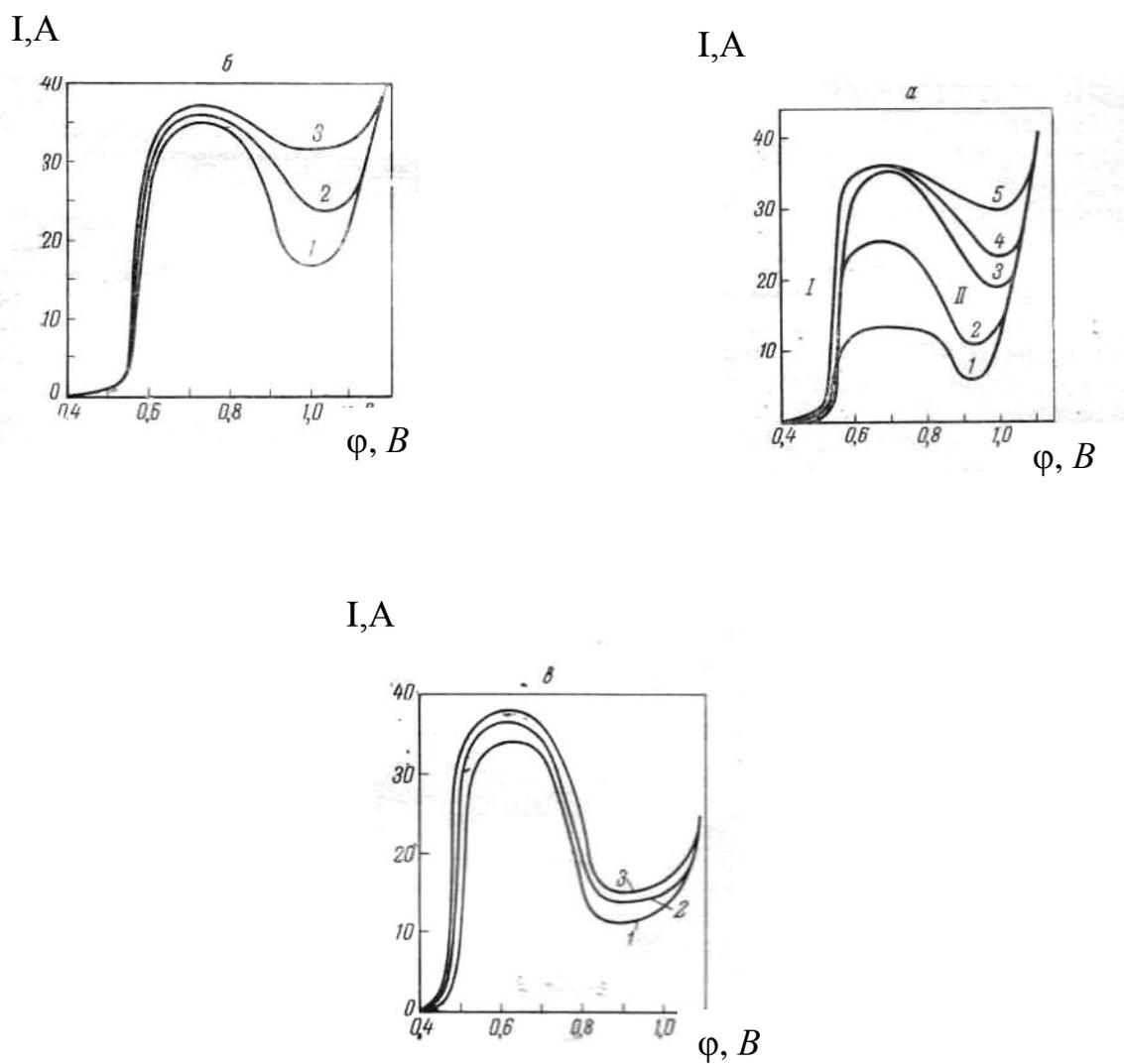


Рис. 2.8. Поляризационные кривые, полученные в растворах хромовой кислоты, содержащих 250 г/л CrO_3 и различные концентрации посторонних анионов

а: 1 — 0,05; 2 — 0,1; 3 — 0,3; 4 — 0,7; 5 — 1,1 M SO_4^{2-} .

б: 1 — 0,2; 2 — 0,25; 3 — 0,4 M SiF_6^{2-} .

в: 1 — 0,3; 2 — 0,7; 3 — 1,1 M Cl^-

Закономерности восстановления хромат-ионов до металлического хрома во многом отличаются от закономерностей восстановления хромовой кислоты до трехвалентного состояния. Поскольку фазовая пленка тормозит более легко идущие реакции ($\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ и $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$) и тем самым способствует осаждению хрома, то естественно предположить, что скорость восстановления $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^0$ зависит от степени уплотнения пленки, о чем можно судить по спаду тока на кривой *bc* (см. рис. 2.7), снятой потенциостатическим способом. Плотность пленки, как уже указывалось, зависит от условий электролиза, природы и концентрации анионов.

На рис. 2.8, *a* представлены поляризационные кривые, полученные в растворах хромовой кислоты, содержащих различные концентрации сульфат-ионов [2]. Из этих данных следует, что с возрастанием концентрации сульфат-иона скорость реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ увеличивается до определенного значения (участок I). С дальнейшим увеличением концентрации аниона скорость восстановления практически остается постоянной. При сдвиге потенциала в отрицательную сторону наступает торможение электрохимической реакции (участок II), вызванное образованием фазовой катодной пленки. Если увеличение концентрации ионов SO_4^{2-} свыше 0,2 М не влияет на первую ветвь поляризационной кривой (участок I), то степень торможения электродной реакции на участке II зависит от концентрации сульфат-иона, причем уменьшается с увеличением последней. Следовательно, в этом случае можно рассматривать влияние посторонних анионов только на прочность образующейся катодной пленки, которая приводит к снижению тормозящего действия.

Аналогичный спад тока на поляризационных кривых имеет место и для анионов SiF_6^{2-} и Cl^- (рис. 2.8, *б, в*) с той лишь разницей, что каждый из анионов оказывает специфическое действие на образующуюся катодную пленку. Как видно из рис. 2.8, *б*, спад тока в сильной степени зависит от концентрации аниона SiF_6^{2-} и уже при концентрации 0,4 М тормозящее действие пленки практически устраняется. Возрастание концентрации хлорид-ионов в растворе незначительно влияет на минимальное значение силы тока (рис 2.8, *в*), что

указывает на слабое воздействие хлорид-ионов на катодную пленку. Действительно, в растворах с анионами хлора образуются настолько прочные пленки, что они легко могут наблюдаться и после извлечения электрода из раствора. Таким образом по возрастающему действию на прочность катодной пленки анионы могут быть расположены в следующей последовательности: $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{SiF}_6^{2-}$.

Как уже отмечалось, минимум при спаде тока на поляризационных кривых характеризует максимальное тормозящее действие катодной пленки на скорость электрохимической реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ при данной концентрации постороннего аниона.

Из сравнения рис. 2.9 и 2.10 видно, что резкому уменьшению степени торможения электродной реакции (анион SiF_6^{2-}) соответствует быстрое снижение выходов по току по мере роста концентрации аниона, и, наоборот, плавному изменению величины $1/I_{\min}$ (анион Cl^-) соответствует малое изменение выхода по току металлического хрома. Из этого следует, что снижение выходов по току металлического хрома в зависимости от концентрации аниона происходит быстрее в том случае, когда в большей степени снижается тормозящее действие катодной пленки. Таким образом, между прочностью фазовой пленки и скоростью восстановления хромат-ионов до металлического состояния имеется определенная связь.

Повышение плотности тока способствует накоплению продуктов реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ и уплотнению пленки, что приводит к затруднению более легко идущих реакций и способствует увеличению скорости осаждения металлического хрома.

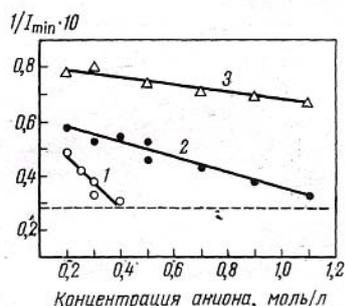


Рис. 2.9 Зависимость величины спада тока (mA) от концентрации посторонних анионов

1 — SiF_6^{2-} ; 2 — SO_4^{2-} ; 3 —

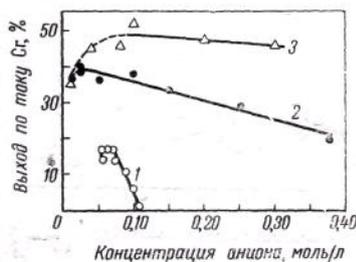


Рис. 2.10. Зависимость выходов по току металлического хрома от концентрации посторонних анионов при $i = 500 \text{ mA/cm}^2$
 1 — SiF_6^{2-} ; 2 — SO_4^{2-} ; 3 — Cl^-

Возникает вопрос, почему в одних и тех же условиях одна часть хромат-ионов восстанавливается сразу до металла, а другая — только до трехвалентного состояния. Можно предполагать, что эти реакции протекают разными путями. Если такое предположение верно, то каждая из реакций должна управляться своими законами. Изучение скоростей реакций

$\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ и $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^0$ в зависимости от концентрации добавок серной кислоты показывает, что в одних и тех же условиях электролиза закономерности протекания этих реакций различны.

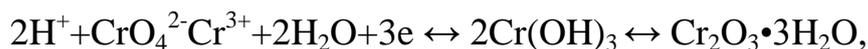
На то, что реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^0$ и $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ протекают независимо друг от друга, указывают также неодинаковые значения предельных токов [2].

Возможно, что восстановление хромат-ионов до Cr^{3+} может происходить также на некотором расстоянии от электрода при помощи атомарного водорода. Это предположение кажется тем более правдоподобным, что принципиальная возможность восстановления хромовой кислоты до трехвалентного состояния атомарным водородом была уже неоднократно показана в ряде работ [50, 51].

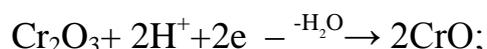
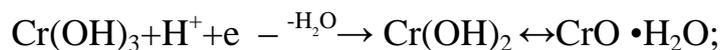
Гипотезу стадийного восстановления хромат-ионов до металла развил в своих работах З. Коланко [52, 53], который осуществил новый подход к выяснению сложного механизма электроосаждения хрома. Параллельно с регистрацией потенциалов катода в процессе электроосаждения он наблюдал и фиксировал на цветной кино- и фотопленке цветовые изменения продуктов последовательных реакций вплоть до получения металлических осадков хрома на различных материалах (Cu, Au, Fe) в ваннах с различной концентрацией CrO_3 (80 и 250 г/л) и соотношением $\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4=100:1$. Констатируя образование коллоидной пленки на катоде после включения электрического тока, автор ус-

ловно разбил весь процесс на этапы по мере повышения потенциала электрода, предполагая протекание определенных реакций на каждом из них.

На первых этапах, по Коланко, протекают общеизвестные реакции образования катодной коллоидной пленки, ионы SO_4^{2-} на этих этапах играют исключительно роль катализаторов, возвращаясь снова и снова в раствор. Этот вывод подтверждается постоянной концентрацией SO_4^{2-} в анолите и католите (во всех зонах ванны). В катодной пленке автор считает наиболее вероятной реакцию



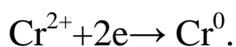
протекающая без участия ионов SO_4^{2-} , поэтому она может иметь место как в случае блестящего хромирования, так и при получении черного хрома. Наличие на катодах осадков (рассматривая от раствора к поверхности катода) зеленого с голубо-фиолетовым цветом [Cr_2O_3 и $\text{Cr}(\text{OH})_3$], желто-красного [$\text{Cr}(\text{OH})_2$], буро-черного [$\text{CrO} \cdot \text{H}_2\text{O}$], а также голубого микрослоя [CrSO_4] склонило автора к предположению, что дальнейшее восстановление хрома из системы $2\text{Cr}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ проходит через стадию двухвалентного хрома по возможным реакциям:



В отсутствие ионов SO_4^{2-} образуется соль CrSO_4 :

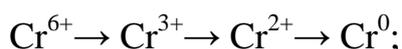


а последним этапом электроосаждения является:



В полученных 3. Коланко данных обращают на себя внимание следующие факты и предположения:

1. Постоянство концентрации ионов SO_4^{2-} во всех зонах электролизера;
2. Во всех стадиях реакций, кроме (2.1), ионы SO_4^{2-} не участвуют непосредственно;
3. Консекутивность реакций восстановления хромовой кислоты



4. Сходимость результатов исследования катодных пленок и покрытий, полученных в низконцентрированной ванне (– 80 г/л) и в растворах, содержащих 250...400 г/ л CrO_3 .

Неизменность концентрации сульфат-ионов в католите, равно как и в других зонах электролизера, разделенного перегородками, является несколько неожиданным фактом, который противоречит данным Фрея и Кнорра [54], обнаружившими непрерывное уменьшение концентрации свободных SO_4^{2-} в католите при электролизе растворов хромовой кислоты в ванне с перегородкой и предположившими образование комплекса с участием Cr^{3+} и SO_4^{2-} .

Этот факт, а также результаты анализов катодных фракций, по З. Коланко, не указывают на роль комплексных соединений ионов Cr^{3+} и SO_4^{2-} . Нет признаков растворения катодной пленки ионами SO_4^{2-} .

Кино- и фотосъемки цветных продуктов реакций на катоде в значительной степени подтверждают стадийность электровосстановления хромовой кислоты.

Исследуя механизм осаждения хрома из ванны с сульфат-ионом в качестве катализатора, Дж.Р.Хоаре [37] сделал вывод, что сульфат играет двойную роль - как катализатор и как блокирующий агент. В растворах сильных кислот ион SO_4^{2-} почти полностью преобразуется в ион HSO_4^- . Следовательно, именно ион HSO_4^- является активным катализатором и способствует разряду продуктов разложения катодной пленки. Ион HSO_4^- так же образует комплексы с ионами полихромата, входящие в состав катодной пленки. Исходя из этих концепций, Дж.Р.Хоаре сформулировал рабочий механизм осаждения металлического хрома из раствора хромовой кислоты. Отрицательно заряженный ион $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^-$ может приблизиться к катоду на расстояние не меньше толщины двойного электрического слоя Гельмгольца, поскольку большая часть падения потенциала между электродом и раствором приложена к этому слою. При толщине двойного слоя от $3 \cdot 10^{-10}$ м до $6 \cdot 10^{-10}$ м прохождение электронов осуществляется посредством квантово-механического туннельного эффекта через потенциальный барьер двойного слоя.

На первом этапе Cr(VI) восстанавливается до Cr(V) путем туннельного

прохождения электрона через двойной слой к одному из концов иона трихромата. Известно, что связи металл-кислород ионов хромата направлены к углам правильного тетраэдра и тетраэдры связаны вместе, образуя полимеры путем распределения угловых атомов кислорода после расщепления молекул воды.

При прохождении второго и третьего электронов Cr (V) восстанавливается до Cr (IV) и далее до Cr (III) с потерей кислорода.

Последний немедленно образует воду: $O^- + 2H^+ \rightarrow H_2O$

Комплекс хромового дихромата, предохраняет Cr (III) от вступления в реакцию с водой с образованием весьма стабильного комплекса $Cr(H_2O)_6^{3+}$.

Хромовой дихромат образуется путем перехода четвертого электрона.

В растворах сильных кислот хромовый дихромат может разлагаться на гидрат окиси хрома и дихромат, который может вновь полимеризоваться в трихромат путем соединения с другими хроматами.

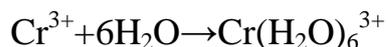
С этого момента в механизме реакций ион HSO_4^- проявляет свою каталитическую активность путем образования комплексов хромоксибисульфатов через водородные связи, образуя диполи, поскольку у Cr появляется парциальный положительный заряд δ^+ .

Путем поворота этого диполя на внешней стороне двойного электрического слоя положительный конец комплекса может специфически адсорбироваться на поверхности катода со смещением адсорбированной молекулы воды и с переходом сульфата в раствор. Последующий переход двух электронов к адсорбированному атому Cr(II) приводит к образованию Cr(I) и металлического Cr наряду с регенерацией HSO_4^- .

Без наличия иона HSO_4^- $Cr(OH)_2$ разряжается с образованием черного хрома, представляющего собой смесь окислов хрома и металлического хрома.

Для объяснения блокирующего эффекта иона HSO_4^- следует усовершенствовать вышеописанный механизм. Если электроны переходят к обоим концам трихромата, то образованный комплекс окажется комплексом хромового дихромата вместо комплекса хромового дихромата.

Предполагается, что дихромовые хроматы разлагаются в растворах сильных кислот с образованием хроматов и ионов хрома, которые немедленно образуют стабильные водные комплексы:



Однако HSO_4^- может образовывать комплекс с любым из атомов кислорода, связанных двойной связью. Предполагается, что передача электрона атому Cr, у которого заняты обе двойные кислородные связи, является запрещенной. В результате образуется идеальный комплекс трихромоксибисульфата.

Поскольку один конец иона трихромата заблокирован, передача электрона происходит только к другому концу. Считается, что передача электрона имеет место только концевым атомом хрома.

В этом случае следует рассматривать распределение комплексов трихромоксибисульфата с учетом всех возможных перестановок и предположить, что все эти комплексы находятся в равновесии друг с другом.



где n может принимать все значения от 0 до 6. Поскольку комплексы в растворе могут вращаться, возможны несколько десятков различных сочетаний комплексов хроматов с сульфатами.

Рассмотрим три основные группы комплексов. Те комплексы, у которых оба конца трихромата не заблокированы (группа А), восстанавливаются до дихромового хромата, и продуктами взаимодействия с катодом являются выделяющийся водород и ионы $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Если оба конца иона $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^-$ заблокированы (группа С), передача электрона строго запрещена и результатом взаимодействия с катодом является только выделение H_2 . Для комплексов группы В, у которых заблокирован только один конец трихромата, взаимодействие с катодом приводит к осаждению металлического хрома и выделению H_2 в качестве сопутствующей реакции.

Как следует из описанной схемы, на катоде разряжается анион, содержащий три атома хрома - $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^-$ последовательно присоединяющий электроны.

Первый порядок реакции по CrO_3 [55] показывает, что в восстанавливаемом анионе электроактивной частицей, присоединяющей электроны, является только один атом хрома. Два других иона хрома электроны не приобретают и не являются активными компонентами.

Осаждение хрома сопровождается протеканием двух параллельных электрохимических реакций - выделение водорода и неполного восстановления хромовой кислоты до трехвалентного состояния. Последняя реакция лимитируется механизмом смешанной кинетики: замедленной стадией присоединения первого электрона и диффузией электроактивного иона к поверхности электрода. Предполагается, что в отличие от процесса выделения металлического хрома, при неполном восстановлении хромовой кислоты в электрохимической реакции участвует анион, содержащий один атом хрома, по-видимому ион HCrO_4^- . В условиях процесса хромирования в стандартном электролите он далее не восстанавливается.

Серная кислота при неполном восстановлении хромовой кислоты непосредственно в электродном процессе не участвует. Ее роль состоит в активизации поверхности электрода, что подтверждается протеканием реакций $\text{Cr(IV)} \rightarrow \text{Cr(III)}$ на графитовом электроде, скорость которой практически одна и та же в присутствии и в отсутствии H_2SO_4 в электролите. Следовательно, полное и частичное восстановление хромовой кислоты — две параллельные, независимые друг от друга электрохимические реакции, происходящие с разными электроактивными анионами.

В соответствии с этой моделью раствор хромовой кислоты рассматривается как равновесное распределение ионов H_3O^+ , молекул H_2O , ионов HSO_4^- , ионов CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ и всех возможных комплексных соединений хроматов и полихроматов с бисульфатом, реализуемых через водородные связи. Поскольку раствор темно-красный, большая часть раствора существует в виде ионов трихромата.

Есть все основания предположить, что катодная пленка, которая образуется в процессе электроосаждения хрома, состоит из соединений хрома с более низкой степенью окисления, чем в объеме электролита и обладает ионной и

электронной проводимостью.

Электрохимические процессы протекают на обеих сторонах катодной пленки - со стороны металлического электрода и со стороны электролита [56]. Таким образом реализуется бифункциональная электрохимическая система: пленка по отношению к электролиту ведет себя как электрод, а по отношению к металлу - как электролит.

В отличие от стандартного, известны электролиты с фторсодержащими и хлорсодержащими добавками, которые характеризуются более высоким выходом металла по току, т.е. с их помощью можно повысить эффективность процесса хромирования. Из этих электролитов получают высококачественные, более плотные, блестящие осадки хрома в достаточно широком интервале параметров электролиза. Указанные электролиты обладают так же высокой стабильностью менее чувствительны к колебаниям температуры. Выход металлического хрома по току является сложной функцией нескольких параметров: концентрации CrO_3 , температуры электролита, катодной плотности тока, физико-химической природы постороннего аниона и особенно – соотношения концентраций CrO_3 и ионно-катализатора. Наибольший выход хрома по току наблюдается при соотношении концентраций посторонней кислоты и CrO_3 , равном 0,02...0,03.

Рассмотренные выше предельно упрощенные схемы и механизм электрохимических превращений в прикатодной области при электролитическом хромировании позволяют объяснить некоторые известные закономерности процесса и определить новые направления исследований в области повышения его эффективности:

1. Вполне логично предположить, что максимальный выход металла по току может быть достигнут тогда, когда вероятность присутствия в стандартном электролите комплексов группы В наибольшая. На практике это наблюдается при отношении концентраций $\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4= 100:1$.
2. Наличие параллельных, конкурирующих катодных реакций обуславливает низкий выход металлического хрома по току, поскольку

громоздкий комплекс хромоксибисульфата в отличии от иона H^+ значительно труднее специфически адсорбируется на поверхности катода путем десорбции молекулы воды и для полного разряда хромат-иона требуется значительно больше электронов, к тому же $2/3$ из которых передаются посредством туннельного эффекта. Следовательно, восстановление иона H^+ до H может протекать значительно легче и быстрее, чем восстановление $Cr(VI)$ до металла.

3. При повышении температуры электролита скорости восстановления H^+ и $Cr(VI)$ возрастают, однако для данного приращения температуры скорость восстановления иона H возрастает быстрее, чем скорость восстановления $Cr(VI)$. Поэтому большая часть потребляемого тока расходуется на образование H с соответствующим уменьшением выхода металла по току.
4. Существующий на поверхности катода диффузионный слой Нернста в неперемешиваемых растворах может иметь толщину до 0,05 см. Когда раствор перемешивается, толщина диффузионного слоя уменьшается, следовательно уменьшается и диффузионный пробег ионов трихромата и увеличивается их концентрация у поверхности катода. В результате часть тока, потребляемая для восстановления $Cr(VI)$ до металла, а, следовательно, и выход металла по току, возрастает. Таким образом, этот эффект может служить предпосылкой для разработки новых технологических приемов по повышению эффективности процесса электроосаждения хрома, особенно при восстановлении и упрочнении крупногабаритных деталей машин местным хромированием.
5. Анализируя вышеописанный механизм электроосаждения хрома, можно предположить, что повышение концентрации хромовой кислоты в электролите приводит к увеличению скорости разложения хромового дихромата на гидрат окиси хрома и дихромат. Так как хромовый гидроксид служит сырьевой базой для осаждения металлического хрома, можно ожидать увеличения выхода хрома по току в

электролитах с повышенной по сравнению со стандартным электролитом концентрацией хромового ангидрида. Подтверждением этому могут служить тетрахроматные (обычные и саморегулирующиеся) электролиты, выход по току металла в которых достигает 30...40%.

6. С другой стороны установлено, что F⁻ и фторсодержащие анионы в электролитах хромирования увеличивают скорость образования катодной пленки, активируют поверхность катода, ускоряя электрохимические превращения полихроматов, и приводят, таким образом, к увеличению выхода металла по току. Следует ожидать, что еще большую положительную роль могут сыграть и другие галогениды (Cl, I).

Поэтому исследование и разработка более эффективных электролитов на основе повышенной концентрации хромовой кислоты и применение в качестве ионов-катализаторов наряду с ионами SO₄²⁻ или взамен их ионов Cl⁻, I⁻ и их соединений является вполне актуальным в современной гальваностегии.

Из-за возникновения фазовой катодной пленки происходит снижение скорости реакций $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, а также некоторое торможение реакций разряда ионов водорода. Степень торможения электродных реакций при переходе в область потенциалов выделения металлического хрома зависит от концентрации и природы посторонних анионов. Как было показано ранее по степени влияния на прочность катодной пленки анионы могут быть расположены в следующей последовательности $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{SiF}_6^{2-}$ и в обратной последовательности они располагаются по возрастающему влиянию на выход металла по току. Таким образом ионы Cl⁻, I⁻ и др. в сочетании с факторами, уменьшающими прочность катодной пленки (повышенная концентрация хромовой кислоты, повышенная температура электролита, высокая интенсивность перемешивания раствора) могут привести к интенсификации процесса хромирования в соответствии с основными положениями диффузионной кинетики.

Таким образом процесс электроосаждения хрома из его шестивалентных соединений осуществляется только при наличии на катоде коллоидной пленки

и, очевидно, из вещества этой пленки. Пленка является не только регулятором электрохимических реакций, но и регулятором структуры осаждаемых хромовых покрытий. Поэтому воздействуя на катодную пленку, имеются возможности управлять процессом электроосаждения и свойствами получаемых покрытий.

Состав сульфатного холодного саморегулирующегося электролита хромирования с добавкой ионов кобальта отличается от стандартного повышенным содержанием CrO_3 , SO_4^{2-} , наличием ионов соответствующих металлов, повышенным выходом Cr по току и высокими его физико-механическими свойствами. Поэтому сочли необходимым изучить влияние указанных ионов на катодный процесс при электровосстановлении хромовой кислоты. Представлял интерес анализ влияния скорости изменения потенциала и материала катода на форму кривой φ - i как в области потенциалов неполного восстановления хромат-ионов, так и в области потенциалов осаждения металлического хрома. В саморегулирующемся электролите, как и в стандартном, полному восстановлению хромат-ионов на железном катоде предшествует образование катодной пленки (рис 2.11).

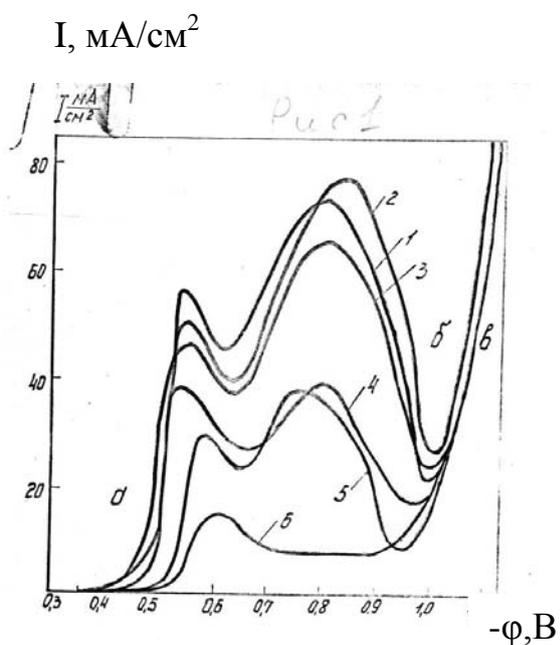


Рис.2.11. Потенциодинамические кривые $\varphi - i$ на Fe-АРМКО катоде при восстановлении хромовой кислоты (400 г/л) в присутствии сернокислого кобальта (15 г/л) и ионов Ca^{2+} (в пересчете на CaCO_3 - г/л):

1-0; 2 - 20; 3-30; 4 - 40; 5 - 60; 6-80.

Введение в раствор ионов Ca^{2+} не изменяет характер кривых $\varphi - i$. Переход от ветви "а" к нисходящей ветви "б" сопровождается появлением дополнительного максимума тока. Однако, увеличение концентрации CaCO_3 в электролите приводит к постепенному снижению максимального тока в области потенциалов неполного восстановления хромовой кислоты и к смещению первой восходящей ветви "а" в отрицательную область, что аналогично действию ионов Na^+ в тетрахроматном электролите. Это вызвано тем, что ионы Ca^{2+} , связывая часть свободных сульфат-ионы из электролита в нерастворимый осадок $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, способствуют, как известно, снижению скорости образования продуктов катодной плёнки в силу снижения степени активирования поверхности катода убывающей концентрацией ионов SO_4^{2-} в электролите.

Влияние Co^{2+} на характер и величину поляризации катода при электровосстановлении хромовой кислоты проведенными исследованиями не обнаружено, хотя их воздействие на свойства электролита и хромовых покрытий не вызывает сомнений.

Увеличение скорости развертки потенциала приводит к смещению кривых первой ветви в более отрицательную область (рис.2.12). При скорости до 40 мВ/с на кривых наблюдается четко выраженные максимумы тока m_1 и m_2 . Положение максимума m_1 относительно осей координат и его величина являются функцией скорости развертки. Второй максимум m_2 при скорости 40 мВ/с и выше вырождается (заметна лишь некоторая задержка роста тока до перехода на последнюю восходящую ветвь).

Возникновение на кривых $\varphi - i$ повторных максимумов тока наблюдалось для разных металлов, в т.ч. для железа, на котором реакция восстановления хромовой кислоты начинается при менее отрицательных потенциалах, чем на хrome.

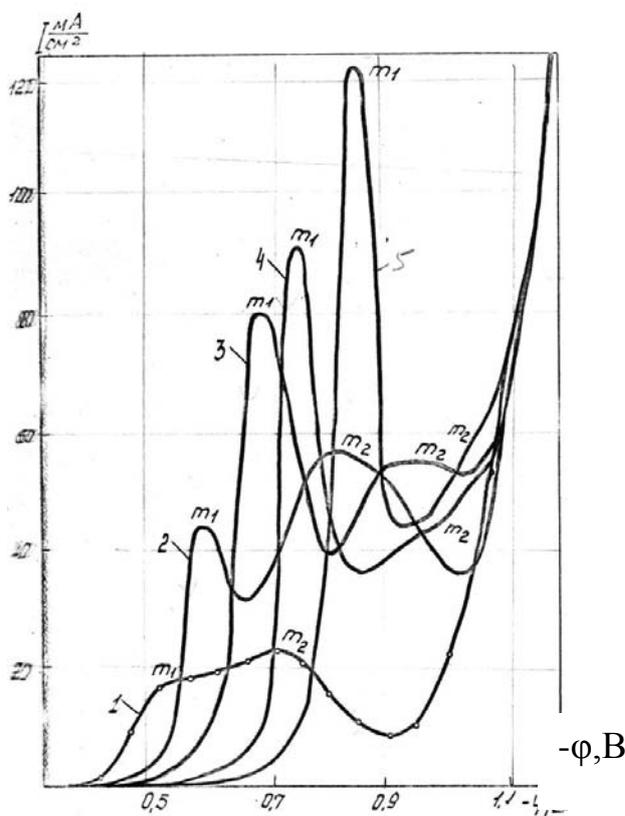


Рис 2.12 Потенциостатическая (1) и потенциодинамические (2-5) кривые φ - i , на Fe-АРМКО катоде при восстановлении хромовой кислоты в саморегулирующемся электролите состава (г/л): CrO_3 - 400; $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 20; CaCO_3 - 60 при скорости изменения потенциала (мВ/с): 1-0 ступенчатое повышение отрицательного потенциала); 2-4; 3-20; 4-40; 5-80.

Появление повторных максимумов тока связано, вероятно, с ростом скорости реакции разряда H^+ с одной стороны, и действием ряда факторов, среди которых определяющими являются защелачивание прикатодного слоя с образованием более плотной катодной пленки, образование пленки молекулярного водорода без разрыва адсорбционных связей - с другой стороны. В результате действия этих конкурирующих процессов сила тока достигает максимального значения, а с дальнейшим повышением потенциала катода уменьшается.

Смещение первой восходящей ветви в отрицательную область с ростом скорости развертки потенциала можно объяснить следующими причинами. Рост тока с ростом потенциала свидетельствует о скорости электрохимических реакций, продукты которых формируют фазовую катодную плёнку. Как было показано выше, в состав катодной плёнки входят Cr^{3+} , Cr^{6+} и SO_4^{2-} в различном соотношении. Кроме того, электрохимическая реакция неполного восстановления хромовой кислоты до трёхвалентного состояния имеет первый порядок по CrO_3 и лимитируется механизмом смешанной кинетики: замедлен-

ностью стадий присоединения первого электрона и диффузией электроактивного иона $HCrO_4^-$, к поверхности электрода [55]. Следовательно, процесс восстановления шестивалентных ионов хрома до трёхвалентного состояния на металлах имеет как кинетическую, так и диффузионную природу ограничения.

Все описанные процессы образования катодной плёнки отстают по времени от скорости роста потенциала, о чём свидетельствует смещение кривых $\varphi-i$ в сторону отрицательных потенциалов (рис. 2.12). Повышение максимальных значений токов m_1 с ростом скорости развёртки потенциала (кривые 2...5) можно объяснить началом образования плёнки при повышенных потенциалах, при которых электрохимические реакции продолжают до формирования катодной плёнки определённой толщины, плотности и достижения максимального сопротивления протеканию электрохимических реакций, в результате чего скорости реакций и соответственно процессы образования плёнки замедляются, что и вызывают уменьшение силы тока. Чем больше скорость развёртки потенциала, тем больше отставание начала образования плёнки и тем больше значение максимального тока реакции неполного восстановления хромовой кислоты, а, следовательно, прочнее и плотнее становится катодная плёнка, образуемая при повышенных значениях отрицательного потенциала катода. Это косвенно подтверждает факт вырождения второго максимума m_2 при скорости развёртки потенциала выше 20 мВ/с (рис. 2.12).

При ступенчатом повышении потенциала, когда фактор времени устранялся, (кривая 1, рис. 2.12), неполное восстановление хромовой кислоты начинается при более положительном потенциале,

Искусственное перемешивание электролита, способствуя ускоренному подводу к катоду свежего электролита и отводу из прикатодной области продуктов промежуточных реакций, значительно облегчает протекание химических и электрохимических реакций.

На потенциодинамических кривых $\varphi-i$ на железном катоде появляется один объединенный максимум, величина которого является функцией катодной плёнки интенсивности перемешивания и не зависит от скорости развертки потенциала (рис. 2.13). Положение ветвей "b" и "c" также практически не изменяется. На максимумах наблюдается автоколебание тока в относительно небольших пределах, что свидетельствует об образовании неустойчивой, которая легко разрушается и уносится потоком электролита. Рост потенциала приводит к упрочнению связи плёнки с катодом и, вероятно, к утолщению, уплотнению и стабилизации состава и структуры пленки, что приводит к резкому уменьшению величины тока. Кроме этого, спад тока также обуславливается адсорбцией молекул H_2 , образованием пузырьков газообразного водорода и экранированием ими части поверхности катода. Последнее продолжается и в области потенциалов восстановления хромат-ионов до металла, о чем наглядно свидетельствует наличие мест преимущественно круглой формы и различных размеров, на которых хром не осаждается. Такие "островки" обнаружены при перемешивании и без такового как на железном, так и на хромовом катодах.

В области потенциалов восстановления хромовой кислоты до металла интенсивность перемешивания раствора в исследованных пределах практически не оказывает влияния на поляризацию катода. На хромовом катоде зависимость тока от потенциала несколько изменяется. Формы потенциодинамических кривых, снятых в прямом и обратном направлениях не идентичны, особенно в саморегулирующемся электролите. Кривые прямого направления (рис.2.14) имеют один максимум тока, который соответствует примерно одному потенциалу при различных скоростях его развертки.

Величина же максимального тока зависит от скорости развертки потенциала. При снижении потенциала (на обратных кривых) наблюдаются два максимума тока (рис.2.15. б). Причем в саморегулирующемся электролите максимальные токи значительно меньше, а восходящие ветви кривых, соответствующие неполному восстановлению хромат ионов, сдвинуты в отрицательную область. Это свидетельствует об уменьшении прочности и плотности катодной плёнки в присутствии ионов Са. Таким образом, она более рыхлая и

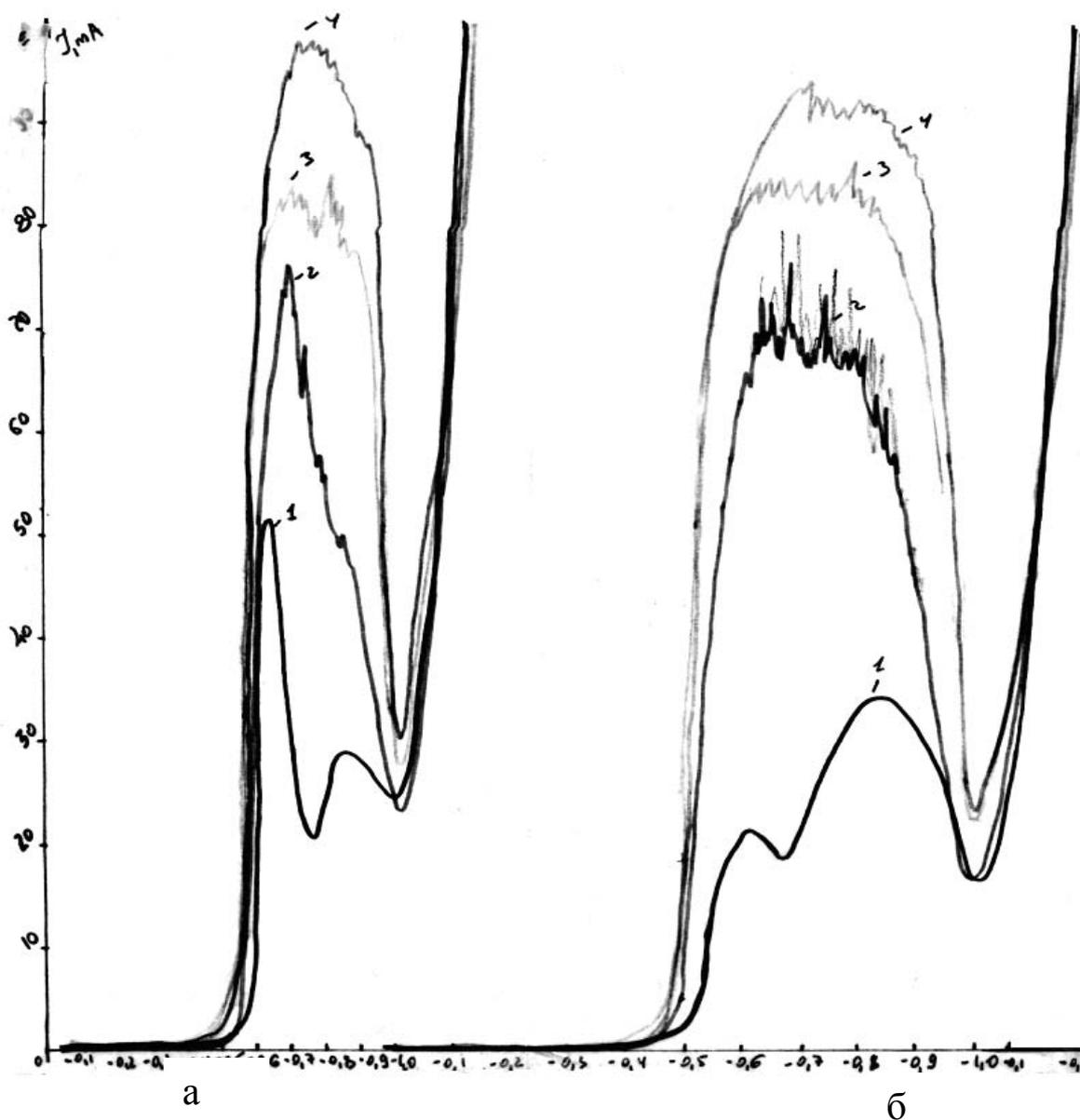


Рис. 2.13. Поляризационные кривые, снятые на Fe-катоде в холодном саморегулирующемся электролите при скорости развертки потенциала: а-20мВ/с; б-4мВ/с и частоте вращения диска (мин^{-1}):

интенсивнее подвергается пептизации со стороны электролита.

Обратные потенциодинамические кривые несут большой объем информации о комплексе явлений, происходящих при электровосстановлении хромовой кислоты до металла. Так, сравнивая кривые, полученные при электролизе универсального и саморегулирующегося электролитах (рис. 2.14) можно заметить, что в присутствии катионов Co^{2+} увеличение скорости электрохимиче-

ских реакций неполного восстановления хромовой кислоты и выделения H_2 происходят при более отрицательных потенциалах катода как в прямом, так в обратном направлении развёртки потенциала (кривые 2...4, 2¹...4¹), величина максимумов тока меньше, а спад силы тока происходит при более положительных потенциалах. Следовательно, катодная пленка, образующаяся в саморегулирующемся электролите, вероятно, менее прочно связана с поверхностью катода и является менее компактной.

Следует предположить, что её эффективность заметно снижается и процесс полного восстановления хромат-ионов прекращается при более отрицательном потенциале, а реакции разряда ионов водорода и неполного восстановления хромовой кислоты происходят в более широком, по сравнению с универсальным электролитом, диапазоне потенциалов. Еще одним аргументом в пользу этого предположения является всплеск тока (кривая 6, рис.2.14). В стандартном электролите под прочной, компактной катодной пленкой поверхность катода более активна и при разрушении или некотором отходе ее от катода ток резко возрастает. Последующая быстрая пассивация поверхности катода при ее соприкосновении с электролитом приводит к резкому спаду силы тока. Некоторая задержка спада обусловлена продолжающейся реакцией неполного восстановления хромат-ионов и выделения водорода, но с убывающей скоростью.

С ростом скорости развёртки потенциала восходящая ветвь кривых, снятых в обратном направлении, и их максимумы смещаются в область менее отрицательных потенциалов, а при скорости 80 мВ/с максимум вовсе не наблюдается (рис.2.15 кривая 8¹). Эта особенность характерна для универсального электролита и также подтверждают высказанные выше предположения. Смещение потенциалов восходящих ветвей кривых 6¹ и 7¹ и их максимумов в более положительную область является, вероятно, результатом запаздывания разрушения более плотной, прочнее связанной с поверхностью катода пленки. Разрушение образующейся в саморегулирующемся электролите более рыхлой пленки почти не зависит от скорости снижения потенциала (кривые 2¹...4¹).

-Обнаруженные различия в свойствах катодной пленки позволили сделать вывод о возможности ведения процесса электролиза в сульфатном саморе-

гулирующемся электролите хромирования с добавками ионов кобальта и никеля при повышенной катодной плотности тока. Лабораторные эксперименты показали, что качественные твердые и износостойкие хромовые покрытия осаждаются при катодной плотности тока до 400 А/дм^2 с условием поддержания температуры электролита в пределах $18\text{-}25^\circ\text{С}$. Опыт промышленного хромирования в саморегулирующемся электролите изношенных деталей подтвердил возможность применения повышенной до $200\text{-}250 \text{ А/дм}^2$ катодной плотности тока и получения хромовых осадков значительной толщины (до $0,4\text{...}0,6 \text{ мм}$).

Потенциостатические кривые, полученные на хромовых катодах, позволили установить влияние пассивации металла на поляризационные явления. На активированном катоде-свежеосажденном хроме реакции неполного восстановления хромат-ионов идут с заметной скоростью, о чем свидетельствует максимум на кривой (кривая 5, рис.2.14). На пассивном катоде-свежеосажденном хроме, нагретом на воздухе эти реакции значительно заторможены, так как электроактивные ионы $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^-$ и молекулы $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ не могут адсорбироваться на пассивном металле. Лишь при значительном отрицательном потенциале выделяющийся водород активирует катод и появляются условия для адсорбции анионов $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^-$ на катоде.

Поведение железного и хромового катодов в электролите хромирования различно (рис.2.12 и 2.14). На железном катоде реакция неполного восстановления хромовой кислоты протекает со значительной скоростью в широком интервале потенциалов (кривая 1, рис.2.12), тогда как на хромовом катоде скорость этой реакции ничтожно мала (кривая 1, рис.2.14). Вероятно, окисные пленки, образующиеся на хроме, покрывают металлическую поверхность сплошным слоем, в то время как на железе имеются активные участки, на которых выделение продуктов электрохимической реакции происходит значительно легче. Соответственно на потенциодинамических поляризационных кривых максимум, отвечающий реакции неполного восстановления хромовой кислоты на хромовом катоде сдвинут в область более отрицательных потенциалов.

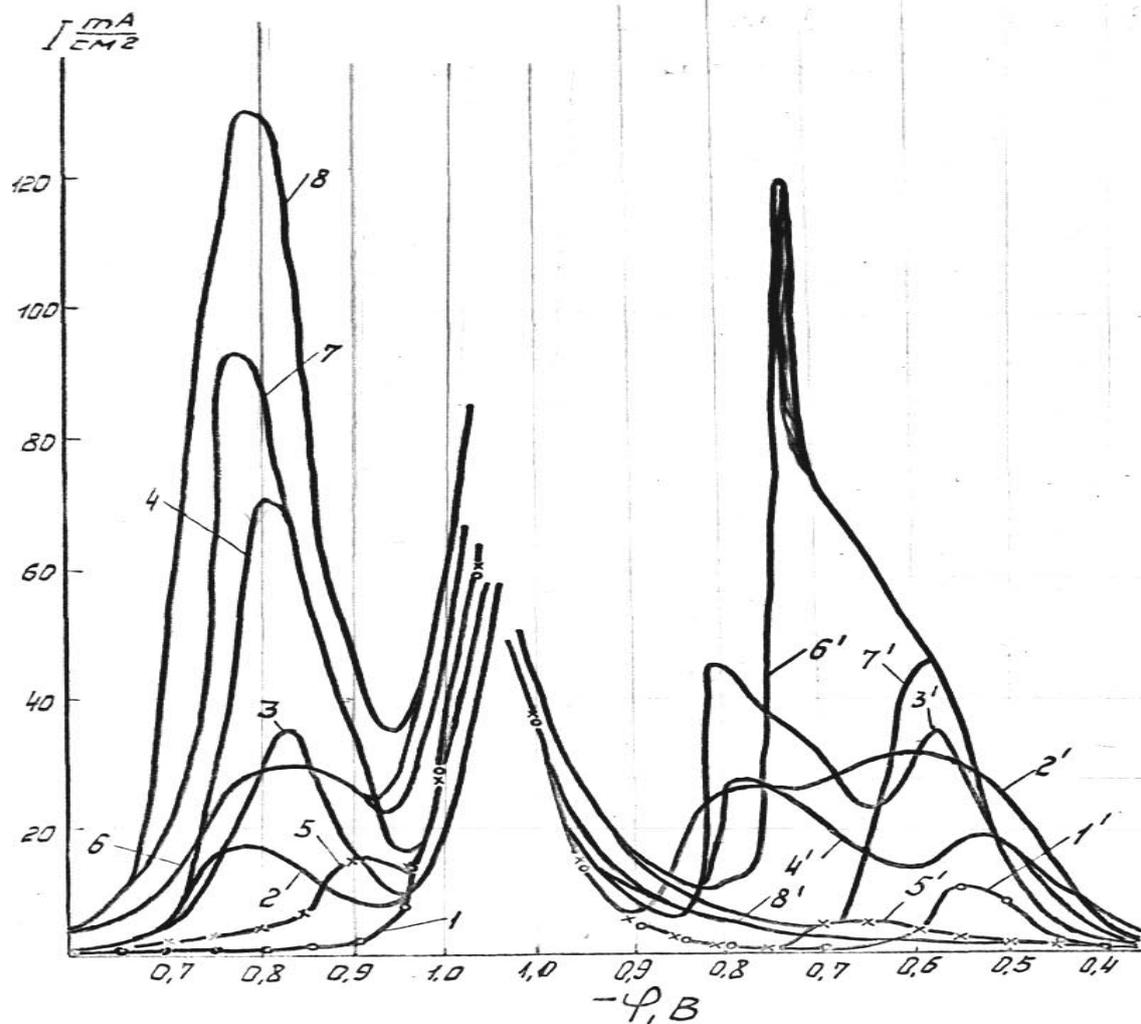


Рис.2.14. Поляризационные кривые $\varphi-i$ на хромовом катоде при восстановлении хромовой кислоты в саморегулирующемся (см.рис.2.12) и универсальном (250 г/л CrO_3 и 2,5 г/л H_2SO_4) электролитах, полученные путем повышения отрицательного потенциала (а) и его снижения (б) со скоростью (мВ/с): 1,5; 1¹-5¹-0 (ступенчатое изменение потенциала); 2,6; 2¹,6¹-4; 3,7; 3¹,7¹-20; 4,8, 4¹, 8¹ - 80.
 1...4, 1¹...4¹ - саморегулирующийся электролит,
 5...8,5¹... 8¹ - универсальный электролит, температура растворов - 20°C.

Поэтому интерпретация поляризационных кривых, полученных при развёртке потенциалов в прямом направлении, (в статическом и динамическом режимах), значительно усложнена начальными пассивационными процессами, протекающими на электродах при погружении их в электролит. Кривые, снятые в обратном направлении, достовернее отражают процессы электровосстановления хромовой кислоты.

Таким образом, все разнообразие форм потенциостатических и потенциодинамических кривых $\varphi-i$ является следствием различий в структуре и физико-химических свойствах первичной и вторичной катодных пленок на определенных этапах их формирования. Наличие гистерезиса прямых и обратных поляризационных кривых подтверждает точку зрения А.Т. Ваграмяна, З.А.Соловьевой, М.А. Шлугера, Ю.Ю. Матулиса и других о фазовой природе катодной пленки при хромировании в электролитах на основе шестивалентных соединений хрома.

Результаты описанных исследований свидетельствуют о том, что катодная пленка, образующаяся при электролизе в холодном саморегулирующемся электролите, менее плотная и прочная чем плёнка, образующаяся в стандартном электролите хромирования при низких потенциалах осаждения металлического хрома. Следовательно, появляется возможность использовать более высокие плотности тока для получения твёрдых, износостойких хромовых покрытий по сравнению со стандартным электролитом и с более высоким выходом металла по току. Это вытекает из того факта, что скорость восстановления шестивалентных ионов хрома до трёхвалентного состояния резко тормозится в области более отрицательных потенциалов, т.е. при более высоких плотностях катодного тока. Повышение выхода металла по току является одним из главных факторов энергосбережения при электроосаждении хрома.

ГЛАВА 3. Разработка энергосберегающих способов электрохимического хромирования

Более производительным процессом хромирования по сравнению с хромированием в стандартном и саморегулирующемся горячих электролитах в настоящее время является электролитическое осаждение хрома как в обычных, так и в саморегулирующихся тетрахроматных электролитах. Скорость осаждения хрома может быть доведена до 150...250 мкм/час и более, микротвердость хромовых осадков колеблется в пределах 9000...11000 МПа при выходе металла по току 30...35%. Применение в практике восстановления и упрочнения деталей машин электролитических осадков хрома из вышеуказанных электролитов открывает перспективу снижения энергетических и материальных затрат при ремонте машин.

Однако процесс хромирования остаётся малоизученным, а физико-механические свойства хромовых осадков, полученных из тетрахроматных электролитов, не в полной мере отвечают техническим требованиям на восстановленные детали.

Рядом авторов установлено, что износостойкость хромовых покрытий из тетрахроматных электролитов ниже износостойкости закаленной стали 45 или электроосажденного хрома из стандартного электролита.

Повышение износостойкости хромовых покрытий, полученных из тетрахроматных электролитов, является одной из задач разносторонних исследований. Одним из путей улучшения физико-механических свойств хромовых покрытий является введение в электролит некоторых неорганических добавок [28, 57]. В связи с этим нами предпринята попытка изучить влияние неорганических добавок на основе соединений магния и молибдена. Использовался отработанный нами [28] саморегулирующийся тетрахроматный электролит состава (в г/л): Cr O₃-400, CaCO₃-60 и CaSO₄-12...13 (больше растворимости). Температура электролита 20...23°C.

Подготовка образцов к покрытию проводилась по типовой техно-

логической схеме.

В качестве неорганических добавок применялась окись магния и молибденовокислый аммоний. Концентрация MgO в электролите менялась в пределах от 0,1 до 10 г/л, молибденовокислого аммония-от 0,01 до 5 г/л. Выход хрома по току определялся весовым способом. Микротвердость осадков измерялась на приборе ПМТ-3. Осадки хрома наносились с одной стороны образца на толщину не менее 0,1 мм. Качество покрытий оценивалось визуально и наблюдением под микроскопом. Исследования показали, что добавки к хромовому электролиту малых доз MgO и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ на производительность процесса не оказывают заметного влияния, качество же осадков при этом существенно изменяется.

Добавка окиси магния в электролит до 0,1 г/л способствует резкому увеличению $H_{\mu} * 10 \text{МПа}$ микротвердости хромовых осадков при плотностях тока до 100 А/дм² (рис 1, кривая 1 и 2).

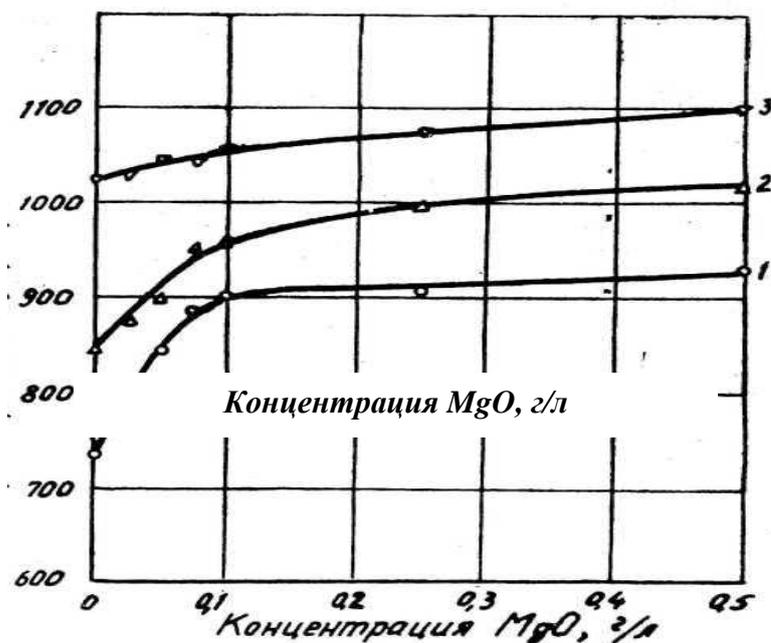


Рис.3.1. Зависимость микротвердости хромовых осадков от концентрации окиси магния в электролите при плотностях тока (в А/дм²): 1-60; 2-90; 3-120. Температура электролита 20-22°С

Дальнейшее повышение концентрации MgO до 0,5 г/л при тех же плотностях тока оказывает незначительное влияние на микротвердость электролитического хрома. При плотностях тока свыше 100 А/дм² с увеличением концентрации окиси магния в электролите микротвердость покрытий увеличивается незначительно (рис. 3.1 кр. 3).

Однако следует отметить, что при высоких плотностях тока порядка 140...150 А/дм² качественные осадки хрома с высокой микротвердостью (12000...12400 МПа) получаются только при низких концентрациях MgO в электролите (до 1...2 г/л). При этом выход хрома по току остается высоким (33—34%).

Увеличение концентрации MgO в растворе свыше 3 г/л приводит к резкому снижению выхода хрома по току и качества покрытия. Осадки получают темно-серого цвета, грубошишковатые, рыхлые, резко снижается их микротвердость.

Добавка (NH₄)₂MoO₄ в электролит также приводит к существенному изменению микротвердости хромовых осадков (рис. 3.2). Результаты исследований показывают, что при плотностях тока до 100 А/дм² микротвердость электролитических осадков хрома увеличивается с ростом концентрации добавки, достигает максимального значения, а затем снижается. Максимум микротвердости хрома при повышении плотности тока сдвигается в сторону большей концентрации добавки. Изменение концентрации (NH₄)₂MoO₄ не оказывает существенного влияния на микротвердость хромовых покрытий при плотностях тока свыше 100 а/дм² Выход хрома по току не зависит от концентрации молибденовокислого аммония в исследуемых нами пределах.

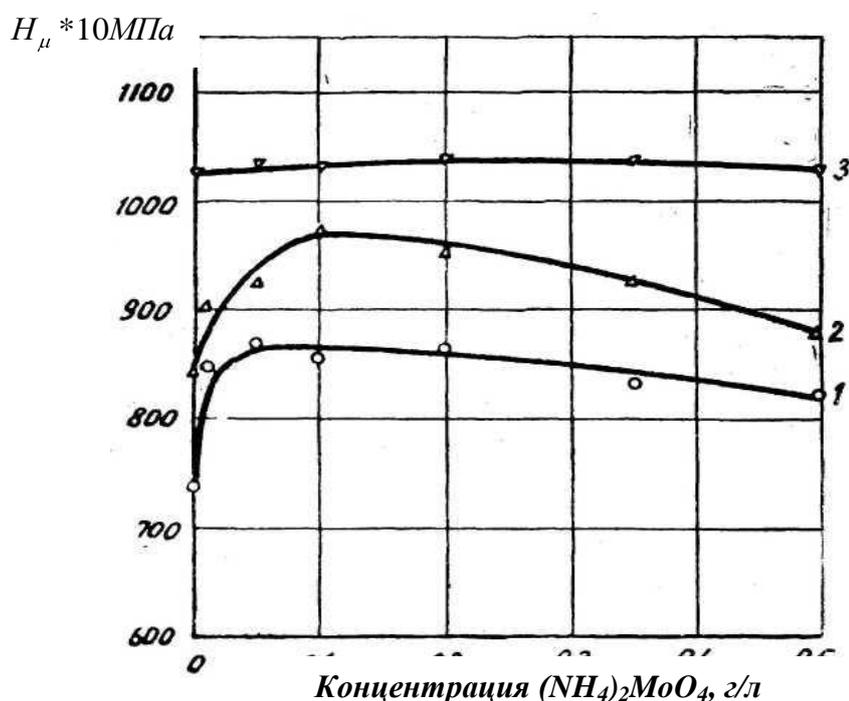


Рис.3.2. Зависимость микротвердости хромовых осадков от концентрации молибденовокислого аммония при плотностях тока (в А/дм²): 1-60; 2-90; 3-120. Температура электролита 20-22°С.

Сравнивая результаты, представленные на рис.3.1 и рис. 3.2, можно констатировать, что при плотностях тока до 100 А/дм² микротвердость хромовых осадков возрастает на 14...17% при увеличении концентрации той или другой добавки на небольшую величину (до 0,1 г/л).

Эти закономерности объяснить однозначно пока не представляется возможным.

Образование сплава Cr-Mg в электролите хромирования принятого состава в принципе невозможно, поэтому катион Mg^{+2} , вероятнее всего, формируют плёнкообразующие соединения в прикатодной области, которые воздействуют на катодную плёнку в сторону её уплотнения, повышая катодный потенциал и, подобно плотности катодного тока, способствуя осаждению более мелкокристаллических осадков, с более высокой микротвёрдостью.

Касаясь роли молибдена, следует отметить, что он также не может образовать сплав с хромом, поскольку химический состав электролита не содержит необходимых компонентов для образования сплава Cr-Mo (Na_2SiF_6) или (K_2SiF_6).

Вероятнее всего, роль молибден-ионов сводится к соединению в околокатодном пространстве с окисно-гидроокисными продуктами электрохимических реакций при осаждении хрома и выводу их из приэлектродной зоны. Тем самым укрепляются межзёрненные связи хромовых покрытий, что приводит к росту их микротвёрдости

Одним из преимуществ данного электролита с добавками MgO и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ является пониженная его агрессивность по отношению к свинцовым анодам и малоуглеродистой стали, поэтому вполне допустимо изготовление ванн из листовой стали без дополнительной футеровки.

Дальнейшие исследования посвящены роли других компонентов электролита и применяемой формы тока на физико-механические свойства электролитических хромовых покрытий. Исследованы производительность процесса (выход металла по току и скорость его осаждения), микротвёрдость и износостойкость хромовых покрытий, а также изменение свойств хрома при повышении температуры его нагрева. В качестве раствора для получения электролитического хрома применен саморегулирующийся тетрахроматный электролит состава (в г/л): CrO_3 – 400; CaCO_3 – 60; CaSO_4 – 12. В отдельных экспериментах CaSO_4 был заменён на $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в количестве 18 г/л. Рабочая температура электролита $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Покрытия получали на постоянном токе (от аккумулятора) и пульсирующем (от селеновых выпрямителей ВСА-5 и ВСА-6, а также от 3-фазного выпрямителя ВАГГ-600 М). Выход металлического хрома по току определялся весовым способом, микротвёрдость - на приборе ПМТ-3. Износостойкость оценивалась на машине МИ-1М в условиях граничного трения. Стабильность свойств электролитического хрома изучалась при нагреве образцов до 700°C с выдержкой 2 часа. Для визуального наблюдения процесса газовой выделения образцы нагревались до температуры 130°C в стеклянном стакане с дизельным

топливом.

Экспериментально установлено, что форма постоянного тока оказывает решающее влияние на процесс хромирования при комнатной температуре электролита и на свойства покрытий. Использование пульсирующего двухполупериодновыпрямленного (ДПВ) тока, получаемого от селеновых выпрямителей типа ВСА, дает возможность получать доброкачественные хромовые покрытия в саморегулирующемся электролите при комнатной температуре и плотностях тока до 150 А/дм^2 . При этом выход металла по току составляет 34—36%, а скорость осаждения - достигает 220—240 мкм/час. Дальнейшие экспериментальные исследования показали, что основные эксплуатационные свойства (микротвердость, износостойкость, сцепляемость с матрицей и др.) хромовых покрытий, полученных в саморегулирующемся электролите при комнатной температуре и рабочих плотностях тока 60—120 а/дм², существенно ухудшаются с течением времени (1 —1,5 года) и с несравненно большей скоростью при повышении температуры нагрева хрома. Так, при нагреве хромированных на ДПВ токе образцов до 80—100°С и выдержке при этой температуре 20—30 мин. микротвердость хромовых покрытий снижается до 3000—3500 МПа при ее первоначальном значении 11000 МПа (рис.3.4). При этом из покрытия бурно выделяется водород, хорошо наблюдаемый в прозрачном сосуде. По истечении 15—20 мин. выделение водорода практически прекращается. На поверхности хрома появляется густая . сетка трещин, видимых при 2-х кратном увеличении. Покрытия легко отделяются от подложки. Таким образом, высокие физико-механические свойства электролитического хрома, полученного на ДПВ токе, являются кратковременными. Поэтому этот способ получения хрома в качестве покрытий (износостойких, защитно-декоративных и др.) на деталях машин не представляет практической ценности, несмотря на высокую производительность процесса.

Последующие исследования позволили установить, что уменьшение коэффициента пульсации тока (применение 3-фазного выпрямителя или аккумулятора) способствует значительному повышению производительности процесса хромирования за счет повышения выхода металла по току до 40—42% и при-

менения более высоких плотностей тока (до 400 А/дм^2). Скорость осаждения хрома возрастает до $0,6 \text{ мм/ч}$ и более, а микротвердость осадков находится на уровне $9000\text{-}9300 \text{ МПа}$ в широком диапазоне плотностей тока ($100\text{-}300 \text{ А/дм}^2$) (рис. 3.3). При этом наблюдается высокая стабильность физико-механических свойств электролитического хрома во времени и при его нагреве до сравнительно высоких температур. Экспериментально установлено, что при нагреве образцов до 700°C микротвердость хрома снижается незначительно (до 6500 МПа) (рис. 3.4). Наблюдениями в оптический микроскоп установлено, что и при этой высокой температуре хромовые покрытия остаются монолитными, плотными, без характерных трещин, прочно сцепленными с основой и являются полностью работоспособными.

$H_\mu * 10 \text{ МПа}$

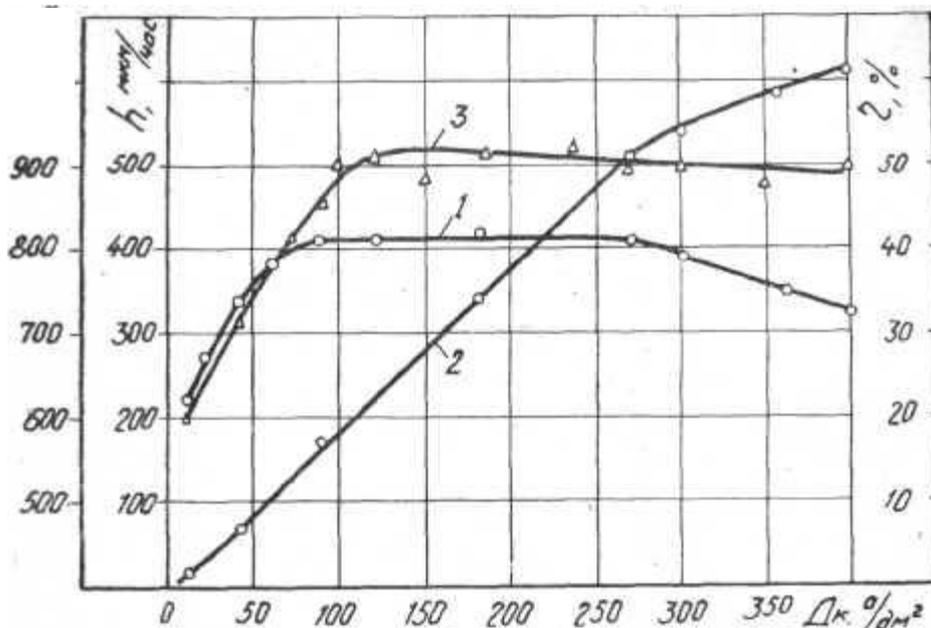


Рис. 3.3 Влияние катодной плотности тока (D_k) на выход металлического хрома по току (η)-1, скорости осаждения металла (h)-2 и микротвердость хромовых покрытий (H_μ)- 3.

Износные испытания показали, что как добавка к электролиту ионов кобальта, так и уменьшение коэффициента пульсации выпрямленного тока спо-

способствуют повышению износостойкости хрома и его долговечности. Хромовые покрытия, полученные на ДПВ токе при плотностях тока 90—120 А/дм², обладают относительно высокой износостойкостью при удельном давлении 5 МПа. Однако период нормальной работы трущихся пар, как и следовало ожидать, оказался непродолжительным. По истечении 120—180 час. работы трущейся пары микротвердость хромового покрытия снижается в 2 раза (до 5000-5500 МПа). На поверхностях трения покрытия и контртела (чугуна) появляются риски и задиры, резко повышается коэффициент трения и температура в зоне трения, наступает аварийный износ (рис. 3.5).

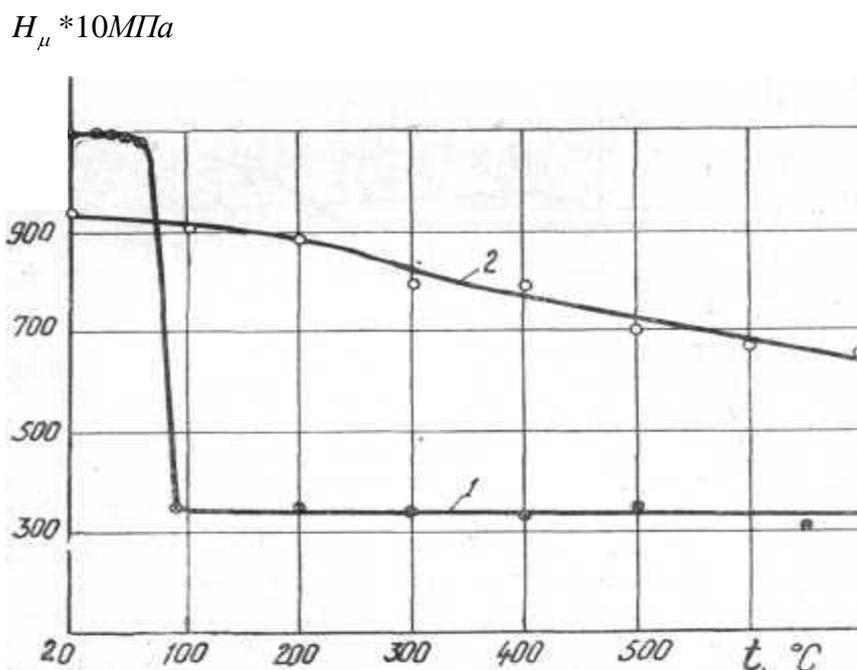


Рис. 3.4. Влияние температуры нагрева электролитического хрома на его микротвердость: 1 — хром получен на пульсирующем (ДПВ) токе, $D_k = 110$ А/дм²; 2 — хром получен на выпрямленном 3-фазном токе, $D_k = 110$ А/дм².

Трущаяся пара становится неработоспособной

При уменьшении коэффициента пульсации тока в процессе электролиза хромовые покрытия, полученные при этом, не только более износостойки и работоспособны до полного износа, но и могут быть подвергнуты большим удельным нагрузкам (до 13,5 МПа) в принятых условиях трения.

Осаждаемые на 3-фазном выпрямленном токе в электролите с добавкой

ионов кобальта электролитический хром является еще более износостойким (рис. 3.5. кривые 5, 6). Во всем диапазоне рабочих плотностей тока (90—300 А/дм²) осаждается электролитический хром, износостойкость которого в 2—2,5 раза выше по сравнению с хромовыми покрытиями, полученными в стандартном электролите при оптимальных режимах электролиза ($D_k=50—60$ А/дм², $t=55^0$ С).

Наличие в электролите ионов кобальта приводит к существенным изменениям микроструктуры и механических свойств электролитических хромовых покрытий, которые способствуют повышению износостойкости последних. Осадки становятся более прочными, лучше поддаются механической обработке (шлифованию, притирке, доводке). Поверхность покрытий после шлифования становится совершенно гладкой, без вырывов зерен и каверн. Подобные дефекты характерны для хромовых покрытий, полученных из электролитов при комнатной температуре без добавок ионов кобальта, значительно снижают степень чистоты обработки поверхностей, и таким образом являются причиной несоответствия техническим требованиям на качество широкой номенклатуры деталей, например, плунжеров топливных насосов дизелей.

Причины описанных выше аномалий процесса электрокристаллизации хрома, проявляющиеся через структуру покрытий и их свойства, для нас не до конца ясны. Судя по литературным данным [2] кобальт и некоторые металлы не осаждаются с хромом из растворов хромовой кислоты, так как катодная коллоидная пленка не адсорбирует катионов. Тем не менее положительное действие ионов кобальта на процесс хромирования и свойства покрытий очевидно. Это может быть объяснено, вероятно, тем, что их наличие в прикатодной области уменьшает способность включения в осадок хрома частиц окисно-гидроокисного происхождения, отлагающихся по границам зерен и ослабляющих силы межзеренных связей.

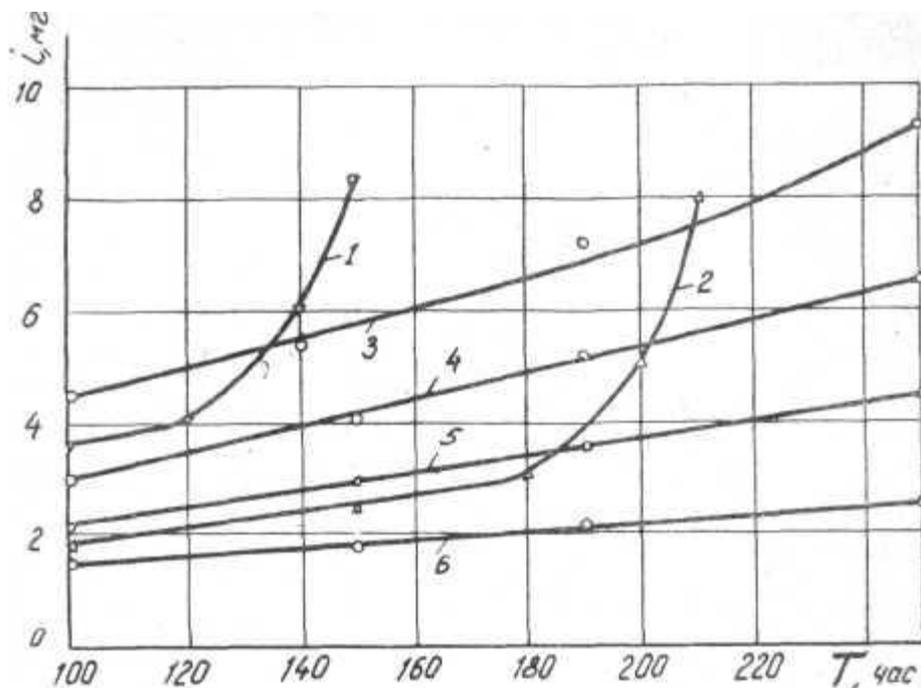


Рис. 3.5 Износ хромовых покрытий, полученных при различных условиях электролиза: 1- $D_k = 90 \text{ А/дм}^2$, ДПВ ток. ($P=5 \text{ МПа}$); 2- $D_k=120 \text{ А/дм}^2$, ДПВ ток ($P = 5 \text{ МПа}$); 3 - $D_k = 300 \text{ А/дм}^2$, 3 фазный выпрямленный ток ($P=12,5 \text{ МПа}$); 4 -стандартный электролит, $D_k=60 \text{ А/дм}^2$, $t=55^\circ\text{C}$ ($P = 12,5 \text{ МПа}$); 5 - $D_k = 300 \text{ А/дм}^2$ ($P = 12,5 \text{ МПа}$); 6 - $D_k =90, 150, 200 \text{ А/дм}^2$ ($P = 12,5 \text{ МПа}$). 1, 2, 3 — саморегулирующийся электролит без добавки ионов кобальта; 5, 6 — саморегулирующийся электролит с добавкой ионов кобальта.

Вполне вероятным может быть предположение, что различные формы постоянного тока способствуют формированию металлического хрома различных модификаций. При электролизе на ДПВ токе, как нами установлено, при всех режимах электролиза осаждается хром с гексагональной кристаллической решеткой. Эта модификация хрома, как известно, может растворить значительное количество водорода и является неустойчивой. С течением времени она переходит в устойчивую модификацию - в хром с кубической объемноцентрированной решеткой, выделяя при этом водород. При повышении температуры этот переход значительно ускоряется, что и наблюдалось в наших экспериментах. При уменьшении коэффициента пульсации тока в процессе электролиза доля гексагонального хрома в покрытии, по-видимому, уменьшается или вовсе исчезает, что и обуславливает стабильность физико-механических свойств

хромовых покрытий во времени и при повышении температуры нагрева образцов.

На основании полученных результатов нами предложен и запатентован (а.с. № 336376, опубликовано 21.04.1972, бюллетень № 14) способ электролитического хромирования в электролите тетрахроматного саморегулирующегося типа, который отличается от известного тем, что в электролит вводят сернокислый кобальт при следующем содержании компонентов, г/л.

Хромовый ангидрид 400...420

Углекислый кальций 65...75

Сернокислый кобальт 15...20

и процесс ведут при плотности тока $150...400 \text{ А/дм}^2$ и температуре $18...23^\circ\text{С}$. Это обеспечивает повышение производительности процесса и качества осадков хрома. Выход металла по току при это составляет $40...42\%$, микротвёрдость покрытий во всём интервале плотностей тока достигает $9000...9300 \text{ МПа}$ с одновременным повышением их износостойкости.

Таким образом, по сравнению со стандартным электролитом хромирования (выход металла по току – $15...17\%$, плотность тока $40...70 \text{ А/дм}^2$) при сопоставимых энергозатратах на нагрев горячего электролита и охлаждение холодного саморегулирующегося электролита и сопоставимых физико-механических свойств покрытий предложенный нами способ хромирования обеспечивает снижение энергозатрат на единицу толщины покрытия не менее чем в 2 раза. А если учесть возможность получения качественных покрытий хрома в холодном саморегулирующемся электролите толщиной до $0,5...0,7$ за 2 часа работы электролитической ванны по сравнению с ваннами горячего типа, где максимальная толщина хрома составляет $0,3 \text{ мм}$ и достигается за $8...10$ ч работы, то преимущества холодного электролита хромирования становятся ещё весомее.

Одновременно возникла необходимость сравнительной оценки рассеивающей способности холодного саморегулирующегося электролита хромирования, описанного ранее, а также влияния плотности тока и времени хромирования на эту способность электролита.

Из большого количества методов определения рассеивающей способности нами был взят за основу метод разрезного катода. В опытах был применен катод, изготовленный из медного прутка диаметром 4 мм, длиной 120 мм, разделенный изолирующими поясками на 10 равных частей длиной 10 мм. Ширина изолирующих поясков - 2 мм. После хромирования катод разрезался по изолированным пояскам на 10 частей.

Распределение хрома на катоде определялось по разности весов каждой части после хромирования и после стравливания хрома в соляной кислоте, взвешивание производилось на весах АДВ-200.

Анодом служило свинцовое кольцо с внутренним диаметром 54 мм, высотой 10 мм, расположенное концентрично с катодом на уровне верхней части катода. Наружный диаметр и боковые стенки анода изолировались.

Расположение катода и анода относительно стенок и дна ванны, а также относительно уровня электролита, не менялось.

Температура электролита поддерживалась постоянной в пределах 19—20°C. Средняя плотность тока изменялась в пределах от 60 до 360 А/дм², время хромирования изменялось от 1 до 30 минут.

Для сравнения определялась рассеивающая способность универсального электролита хромирования (хромовый ангидрид -250 г/л и серная кислота 2,5 г/л при температуре 55°C и средней плотности тока 60 А/дм²).

Распределение хрома на катоде, полученное из холодного электролита при различной средней плотности тока, а также из универсального горячего электролита показано на рис.3.6. При этом вес хрома, осажденного на каждой части катода, выражен в процентах от среднего веса, приходящегося на одну часть.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что равномерность покрытия в холодном электролите лучше, чем в горячем универсальном. Этот факт объясняется различием величины поляризации катода и проводимости электролитов.

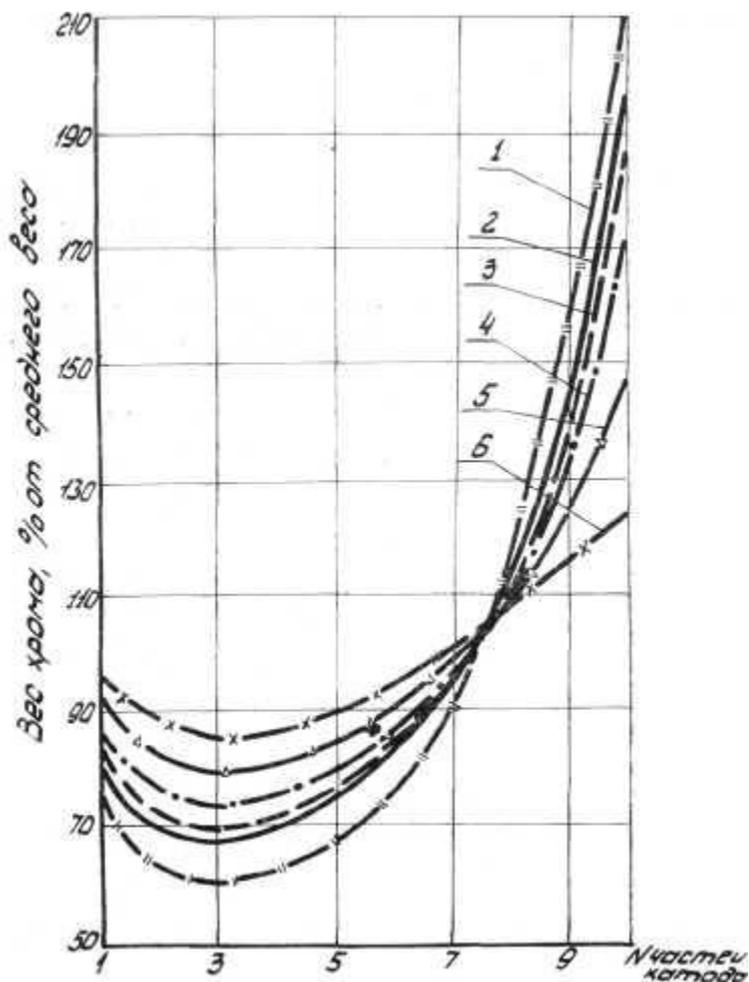


Рис.3.6. Распределение хрома на катоде в зависимости от $D_{кр}$:

1 — универсальный электролит ($D_{кр} = 60 \text{ А/дм}^2$, $t = 55^\circ\text{C}$);

Холодный саморегулирующийся электролит:

2- $D_{кр} = 60 \text{ А/дм}^2$. 3- $D_{кр} = 120 \text{ А/дм}^2$, 4 - $D_{кр} = 200 \text{ А/дм}^2$, 5- $D_{кр} = 300 \text{ А/дм}^2$,

6 - $D_{кр} = 360 \text{ А/дм}^2$.

Как видно из рис. 3.6, с увеличением средней плотности тока рассеивающая способность электролита улучшается, что, очевидно, связано с изменением выхода хрома по току в зависимости от плотности тока. Полученные данные хорошо согласуются с проведенными ранее исследованиями, результаты которых представлены на рис.3.7.

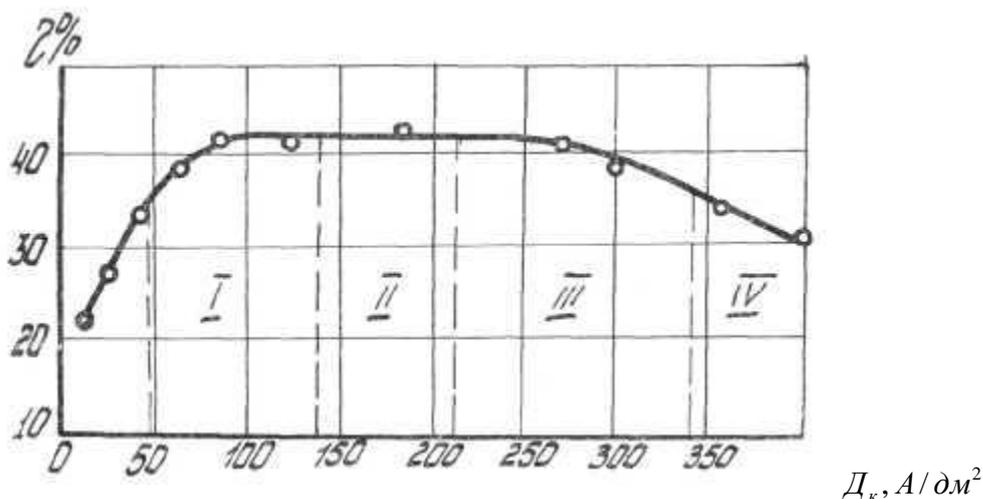


Рис. 3.7. Влияние катодной плотности тока (D_k) на выход металлического хрома по току (η).

Условно диапазон изменения D_k (рис. 3.7) разбит на четыре зоны. В наших опытах при значениях $D_{кр}$ в пределах I зоны плотность тока на ближних к аноду частях катода будет соответствовать большему выходу хрома по току, а на удаленных частях — меньшему. В этом случае равномерность покрытия наихудшая.

При значениях $D_{кр}$, в пределах II зоны плотности тока на всех частях катода будут соответствовать одинаковому максимальному выходу по току и распределение металла зависит только от распределения тока.

С увеличением значений средней плотности тока (зоны III IV) выход по току на ближних к аноду участках катода будет меньшим, чем на дальних. В этом случае происходит улучшение равномерности покрытия, причем при значениях $D_{сред}$ в зоне IV истинная плотность тока на ближних к аноду участках катода выходит за пределы графика и поэтому значений выхода по току, соответствующих им, мы не знаем. Однако можно предположить, что при D_k больше $400 A/dm^2$ значения выхода по току значительно уменьшаются.

Интересным представляется вопрос об изменении равномерности покрытия в зависимости от толщины осажденного слоя (времени хромирования). В наших опытах абсолютная разность веса хрома, осаждённого на удаленных и ближних к аноду частях катода, возрастает с увеличением времени хромирования (рис. 3.8).

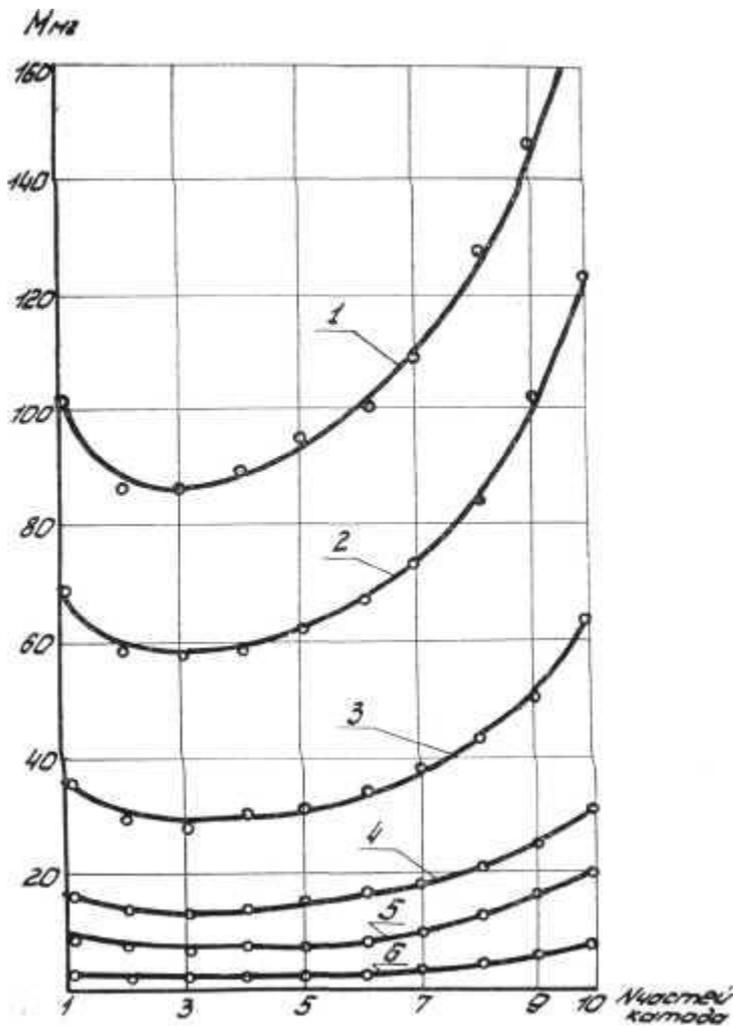


Рис. 3.8. Распределение хрома на катоде по весу в зависимости от времени хромирования ($D_{\text{кр.}} = 120 \text{ А/дм}^2$):

1-30 мин; 2-20 мин; 3-10 мин; 4-5 мин; 5-3 мин; 6-1 мин.

Если же представить распределение хрома при различной толщине покрытия, выразив вес каждой части катода в процентах от среднего веса, приходящегося на одну часть, то оказывается, что при малых толщинах хрома относительная неравномерность покрытия больше, однако при достижении определенной толщины относительная неравномерность покрытия остается практически одинаковой (рис. 3.9).

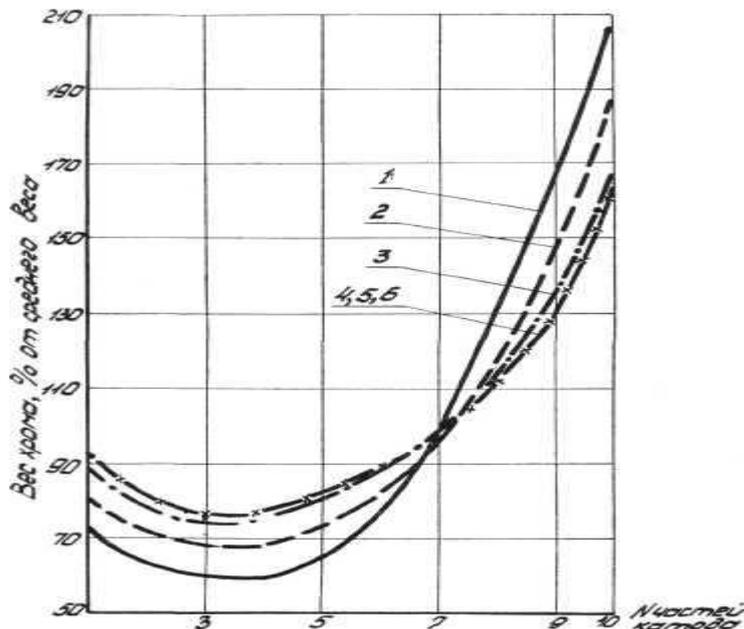


Рис.3.9, Относительное распределение хрома на катоде в зависимости от времени хромирования: 1-1 мин;2-3 мин;3-5 мин; 4-10 мин; 5-20 мин; 6-20 мин.

Для оценки рассеивающей способности электролита в качестве критерия берем отношение минимального веса хрома, осажденного на части катода, к среднему весу, приходящемуся на одну часть $K_p = \frac{M_{мин}}{M_{ср}}$.

На рис. 3.10. показано изменение K_p в зависимости от $D_{ксп}$ и времени хромирования.

Из полученных данных можно сделать следующие выводы:

1.Рассеивающая способность холодного электролита хромирования лучше, чем универсального.

2.С увеличением средней плотности тока рассеивающая способность холодного электролита улучшается.

3. В начальный период хромирования рассеивающая способность холодного электролита изменяется в зависимости от времени хромирования.

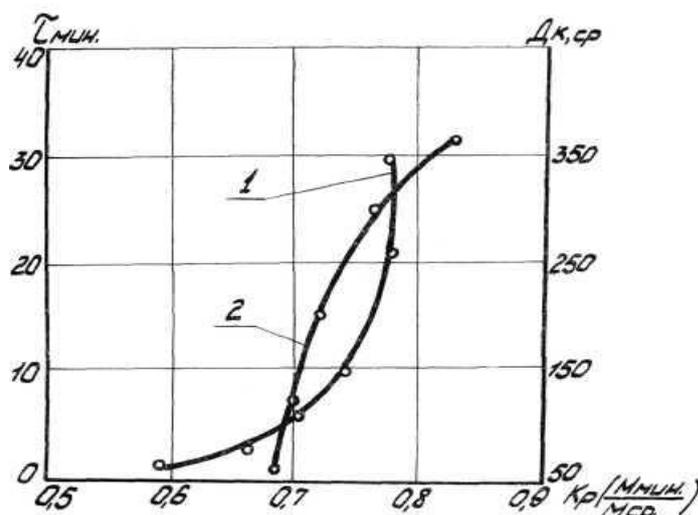


Рис. 3.10. Изменение рассеивающей способности (K_p) электролита в зависимости от времени хромирования (τ) и средней плотности тока ($D_{кр}$);

1 - время хромирования; 2 - $D_{кр}$.

Рассеивающая способность системы электрод-электролит определяется многими факторами, такими, например, как концентрация компонентов электролита, продуктов промежуточных электрохимических реакций, природой различных добавок к электролиту и некоторыми другими факторами, сущность которых будет изложена ниже.

Опытным путём установлено, что в процессе электроосаждения хрома количественный состав компонентов электролита постепенно меняется. Наиболее быстро происходит изменение концентрации 3-х валентного хрома-продукта неполного восстановления хромовой кислоты.

Известно, что повышенная концентрация трехвалентного хрома способствует снижению электропроводности и рассеивающей способности раствора, ухудшению физико-механических свойств осадков. В зависимости от ионного состава электролита оптимальная концентрация в нем Cr^{3+} может колебаться в широком интервале: от нескольких единиц до 20 г/л [58] и выше. В практике хромирования стабильность концентрации Cr^{3+} в растворе поддерживается выбором соответствующего отношения площадей катода и анода. На последнем происходит окис-

лительная реакция $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$.

Результаты лабораторных исследований и опыт промышленного применения высокопроизводительного способа хромирования в холодном саморегулирующемся электролите показали, что рекомендуемое большинством авторов оптимальное отношение площадей анода (S_a) к катоду (S_k)

$\frac{S_a}{S_k} = 1,5 \dots 2$ не обеспечивает стабильности концентрации Cr^{3+} в электролите.

В связи с этим возникла необходимость дополнительных исследований.

В работе [58] изучались интенсивность накопления трехвалентного хрома в процессе электролиза холодного саморегулирующегося электролита, а также изменение выхода хрома по току и микротвердости осадков.

Исследования показали, что при всех исследуемых отношениях

$m = \frac{S_a}{S_k}$ как $m < 1$, так и $m > 1$ в процессе электролиза происходит увеличение

концентрации трехвалентного хрома в растворе (рис.3.11). При отношении $m < 1$ ($1/2$) высокая анодная плотность тока (300 А/дм^2) обуславливает образование на анодной поверхности плотного слоя перекиси свинца, следствием чего является резкое увеличение напряжения в электрической цепи и снижение катодной плотности тока. При отношении $m > 1$ катодный процесс протекает более устойчиво, с равномерной интенсивностью накопления трехвалентного хрома (рис.3.12 кр. 1). В пределах концентраций ($C=0 \dots 9 \text{ г/л}$) выход хрома по току и качество покрытий практически одинаковы. При концентрации Cr^{3+} от 9 до 15 г/л — наблюдается постепенное снижение выхода хрома по току и увеличение микротвердости осадков (рис.3.12 кр.2), а выше 15 г/л-покрытия темнеют, снижается их микротвердость, по краям образцов появляется порошкообразный рыхлый осадок.

Можно заключить, что концентрация Cr^{3+} в растворе около 15 г/л является предельной. Дальнейшая эксплуатация ванны становится нецелесообразной вследствие нарушения нормальных условий электро-

кристаллизации осадка.

На основании полученных данных можно произвести расчет рабочего времени ванны хромирования до накопления предельной концентрации трехвалентного хрома в электролите. Рис.3.11 показывает, что рост концентрации Cr^{3+} в растворе происходит по прямолинейному закону.

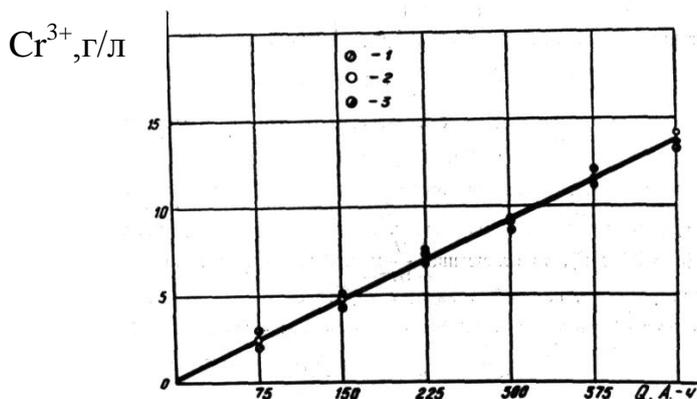


Рис.3.11. Изменение концентрации трехвалентного хрома в зависимости от количества прошедшего через раствор электричества при отношениях S_a/S_K : 1-2/1; 2-4/1; 3-8/1.

Наклон прямой отражает интенсивность накопления Cr^{3+}

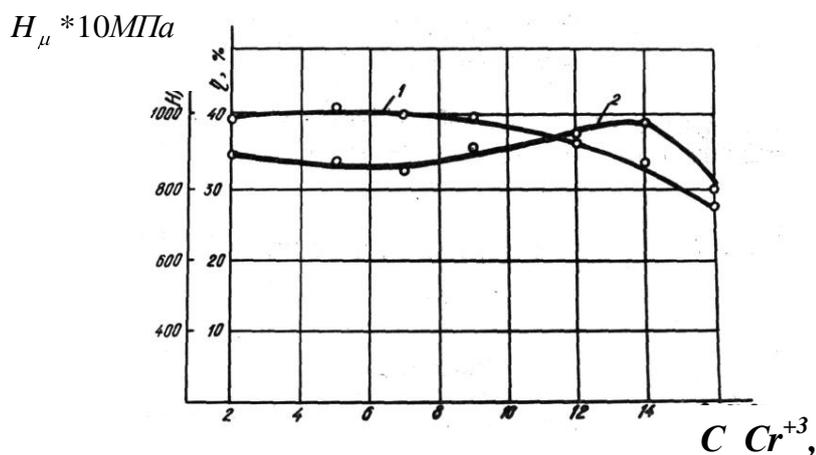


Рис.3.12. Влияние концентрации трехвалентного хрома в электролите на выход металлического хрома по току - 1 и микротвердость покрытий -2.

Кривая (рис.3.13) ограничивает область продолжительности работы ванны хромирования с нормальными условиями электрокристаллизации осад-

ков при значениях $D_k=75\dots300 \text{ A/дм}^2$. После накопления предельной концентрации трехвалентного хрома электролит подвергается специальной проработке на снижение в нем концентрации Cr^{+3}

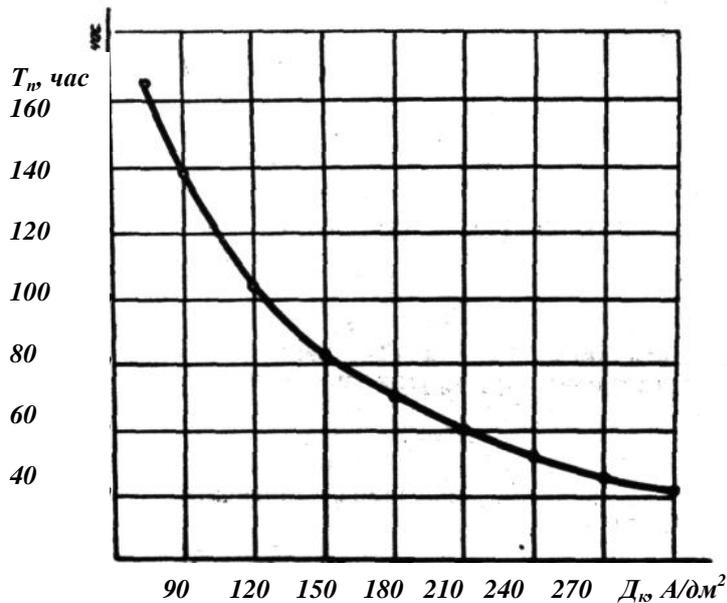


Рис. 3.13. Влияние катодной плотности тока на время накопления предельной концентрации трехвалентного хрома при $n=50\dots60$

($n = \frac{V_{эл}}{S_k}$ л/дм² покрываемой площади).

Таким образом для обеспечения нормальной работы ванны хромирования (выход металла по току – 40...42% и микротвёрдость покрытий 9500 МПа) отношение площади анода к площади покрываемой части катода должно быть в пределах 1,5...2. При этом концентрация Cr^{+3} в электролите поддерживается в пределах 2...10 г/л.

Как было показано ранее (гл.2), скорость процесса $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ зависит как от концентрации, так и от природы постороннего аниона. Скорость восстановления шестивалентных ионов хрома до трёхвалентного состояния резко тормозится в области более отрицательных потенциалов, т.е в области электроосаждения хрома, по сравнению с менее отрицательными. Поэтому торможение наименее энергоёмкой реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ создаёт благоприятные условия для протекания реакции $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^0$. Поскольку фазовая пленка тормозит более легко идущие реакции ($\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ и $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$) и тем самым способствует

осаждению хрома, то естественно предположить, что скорость восстановления $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^0$ зависит от степени уплотнения и упрочнения пленки.

Как показали исследования А. Т. Ваграмяна [2], в растворах хромовой кислоты с анионами Cl^- образуются настолько прочные кадотные пленки, что они продолжительное время не разрушаются и после извлечения электрода из раствора. Следовательно, увеличение выхода по току металлического хрома в зависимости от концентрации постороннего аниона (в частности Cl^-) и других условий электролиза (концентрации хромовой кислоты, катодной плотности тока) происходит быстрее в том случае, когда в большей степени увеличивается тормозящее действие катодной пленки. Например, повышение катодной плотности тока способствует накоплению продуктов, образующих и уплотняющих катодную пленку, что приводит к затруднению более легко идущих, т. е. менее энергоемких реакций, и способствует увеличению скорости разряда электроактивных ионов хрома до металла, повышая тем самым выход металлического хрома по току.

Ионы Cl^- активируют поверхность катода. Причиной активирующей способности Cl^- является его высокая адсорбируемость поверхностью металла и высокая растворимость хлоридов металлов. Ионы Cl^- вытесняют пассиваторы с поверхности металлов, способствуя растворению пассивирующих пленок и облегчают переход ионов металла катода в раствор. Доля активной поверхности катода увеличивается, что дает возможность большему числу электроактивных ионов трихромата разряжаться до металла, увеличивая таким образом выход металлического хрома по току. Особенно большое влияние ионов Cl^- оказывает на растворение Fe, Cr, Ni, Al.

На основе этих закономерностей М. Перак [13] разработал новый процесс электроосаждения хрома, названного Хромиспель. Главными отличительными чертами процесса Хромиспель являются следующие:

1. Эффективность, т. е. выход металлического хрома по току достигает 55...75%, что в среднем в 5 раз выше, чем в обычном (стандартном) электролите. Такой высокий выход металла по току наблюдается в диапазоне плотностей катодного тока от 5 до 300 А/дм².

2. Микротвердость покрытий, полученных методом Хромиспель, в зависимости от режимов электролиза находится в пределах 7500...11000 МПа.

3. Метод Хромиспель характеризуется повышенной кроющей способностью, т. е. имеет тенденцию сглаживать шероховатость поверхности. Эта тенденция усиливается с ростом толщины слоя хромового покрытия. Блеск поверхности, появляющийся при толщине покрытия 30...40 мкм., сохраняется при наращивании слоя до 1 мм. Если осаждение ведется на полированную поверхность, то покрытие Хромиспель зеркально блестящее при любой толщине слоя.

4. Методом Хромиспель можно наносить и пористые хромовые покрытия.

5. Состав ванны Хромиспель устойчив в работе, легко контролируется и поддерживается в рабочем состоянии.

Главным компонентом в ванне Хромиспель является CrO_3 при концентрации 700...900 г/л. Наиболее часто ванны Хромиспель не содержат сульфатов. Основными посторонними анионами этого электролита являются хлориды и йодиды.

Однако этим высокоэкономичным с точки зрения потребления электроэнергии способом хромирования присущи и серьезные недостатки, снижающие энерго- и ресурсосберегающий эффект. Высокая концентрация CrO_3 в электролите приводит к интенсивному уносу хромовой кислоты выделяющимися пузырьками газов в вытяжную вентиляцию и хромируемыми деталями, что приводит к дополнительным затратам электроэнергии и материалов на очистку, нейтрализацию промывных вод и воздушных фильтров и на регенерацию электролитов хромирования.

Нами проведены исследования по корректировке концентрации веществ электролитов хромирования и режимов электролиза для получения высококачественных хромовых покрытий при сохранении высокого уровня энергосбережения.

Исследования по оценке выхода металла по току (η %) проводили в два этапа. На первом этапе изучали отдельное влияние концентраций HCl , KI , хромового ангидрида, плотности катодного тока и температуры электролита на

выход хрома по току с целью установления пределов изменений указанных факторов.

Выход металла по току определялся весовым методом по известной методике.

Предварительными экспериментами было установлено, что на выход хрома по току оказывает влияние как хлор-ион и йод-ион, так и концентрация хромат-ионов и температура электролита (рис.3.14). Причем с увеличением концентрации Cl^- -иона в электролите от 0 до 40 мл/л выход хрома по току резко возрастает до 60%. Дальнейшее увеличение концентрации Cl^- -иона сопровождается незначительным увеличением выхода металла по току. Поэтому с технологической точки зрения целесообразно использовать электролит хромирования с концентрацией HCl в пределах 40...70 мл/л. (рис. 3.14 а).

Рост концентрации хромат-ионов также приводит к увеличению выхода хрома по току, достижению максимума и последующему его снижению (3.14, в).

Здесь проявляется разрушающее действие хромовой кислоты на образующуюся в процессе электролиза катодную пленку и ее свойства. При плотности катодного тока $60\text{A}/\text{дм}^2$ образуется катодная пленка достаточно прочная и плотная, способствуя высокому выходу хрома по току при концентрации CrO_3 до 600г/л. При дальнейшем повышении концентрации CrO_3 катодная пленка подвергается более разрушительному действию хромовой кислоты, становится менее прочной, более рыхлой, что приводит к снижению ее эффективности и, соответственно, уменьшению выхода металла по току. Повышение плотности тока ($120\text{A}/\text{дм}^2$ и выше) приводит к образованию на катоде достаточной плотной, прочной пленки, которая сдерживает побочные реакции выделения Cr^{3+} и H^+ и способствует росту выхода металла по току, т. е. в большей степени сопротивляется разрушительному действию хромовой кислоты во всем интервале ее концентрации рис. (3.14).

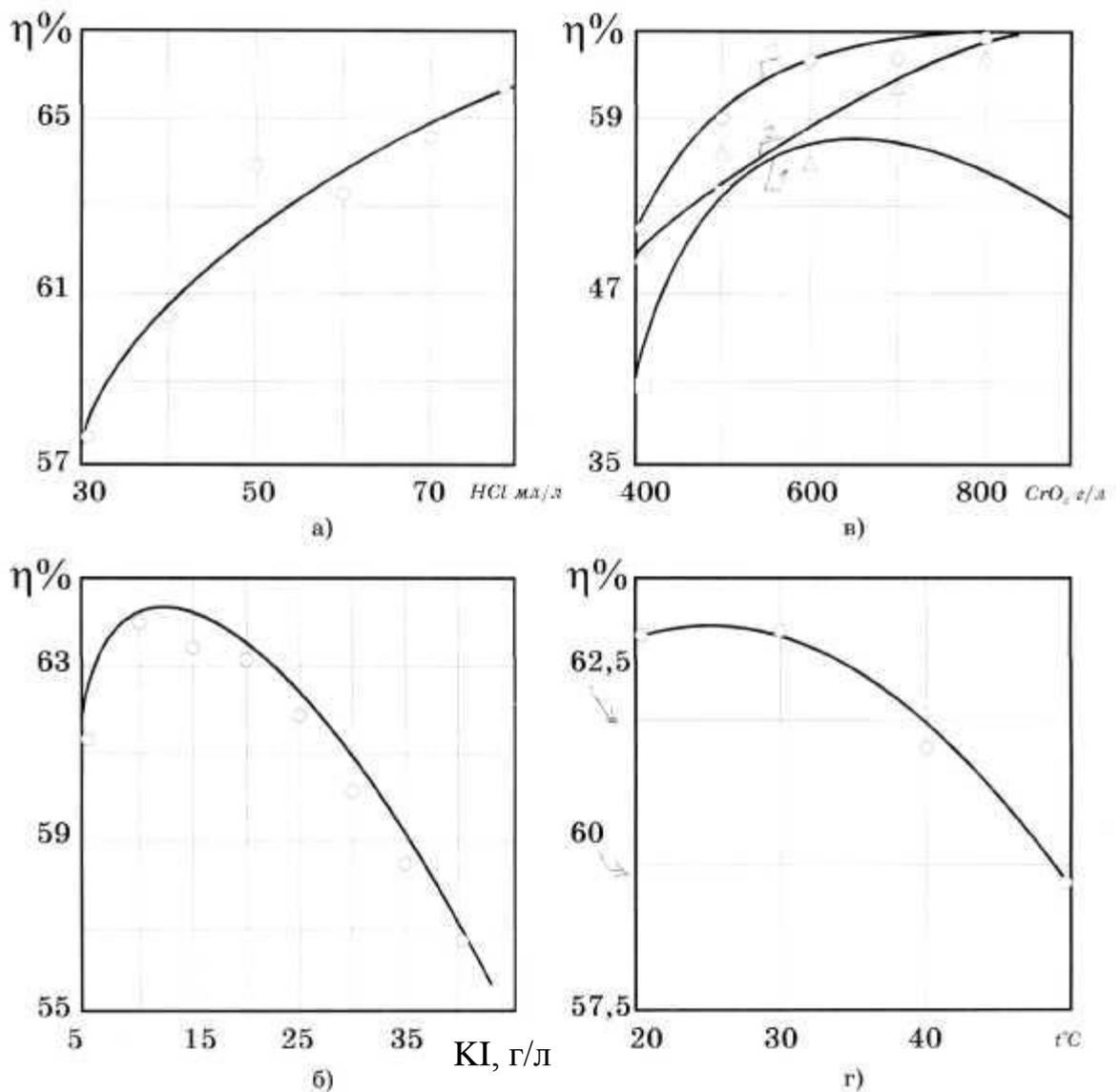


Рис .3.14. Влияние концентрации HCl (а) , KI (б) , CrO₃ (в), температуры t°C (г) на выход хрома по току:

а) и б) - CrO₃ - 600 г/л, t=35°C; в) – D_k : 1-60, 2-120, и 3-200 А/дм²;

г) CrO₃ - 600 г/л; HCl - 50 мл/л; KI - 15 г/л

Рост температуры электролита хромирования приводит к снижению выхода металла по току (рис. 3.14, г), что является общей закономерностью процесса электролитического хромирования. Однако в исследуемом электролите в широком диапазоне температур (20...60°C) отмечается незначительное снижение производительности процесса - на 10-12%.

Полученные результаты подтверждают приведенные во второй главе данные А. Т. Ваграмяна о двояком влиянии ионов хлора и других анионов на

выход металла по току. Снижение выхода по току металлического хрома происходит быстрее в случае увеличения концентрации йод-ионов, вероятно, потому, что данный посторонний анион в большей степени снижает тормозящее действие катодной пленки при концентрации KI свыше 15г/л, увеличивая скорость образования растворимых соединений трехвалентного хрома, что действует в направлении разрушения пленки. При меньшей концентрации йод-ион способствует в большей степени образованию и упрочнению катодной пленки. Ион Cl^- в большей степени активирует поверхность катода и способствует образованию более толстой, плотной и прочной катодной пленки при концентрациях HCl до 30 мл/л, что приводит к резкому повышению выхода металла по току. Дальнейшее повышение концентрации хлор-иона хотя и приводит к повышению эффективности процесса, но в меньшей степени, т. к. ускоряются процессы образования комплексных растворимых соединений трехвалентного хрома. Это действует в направлении разрушения и растворения пленки, снижению ее эффективности и ускорения процессов неполного восстановления хромовой кислоты до трехвалентного состояния и выделения водорода за счет некоторого снижения выхода металла по току.

Результаты исследования были использованы для проведения второго этапа - установления закономерности совместного влияния концентраций CrO_3 , HCl, KI, плотности тока и температуры электролита на выход хрома по току.

Был поставлен и реализован пятифакторный эксперимент по плану Na_5 , обеспечивающий независимость оценки отклика (выхода хрома по току) от направления оси, проходящей через центр плана.

После обработки результатов опытов по известной методике и исключения незначимых коэффициентов уравнение регрессии приняло вид:

$$Y=63+1,945x_1 + x_2+3,222x_4 - 2,222x_5 - 4,197x_1^2 +1,303x_2^2 - 2,69x_3^2 + 1,303x_5^2 + + 2,5x_1x_2 - 1,375x_1x_3 + 2x_1x_4 + 1,125x_2x_3 + 1,375x_4x_5$$

Проверку адекватности модели производили при помощи критерия Фишера. Она оказалась адекватной при уровне значимости $\alpha=0,05$, поэтому достоверно описывает влияние условий и режимов электроосаждения на выход металлическому хромопотoku.

Анализируя полученную модель, можно констатировать, что опыты были проведены почти в центре плана, о чем свидетельствует значение свободного члена $b_0=63$. Это означает, что нулевые значения факторов дают около 63% выхода хрома по току. Из модели видно, что наибольшее влияние на выход металла по току оказывает плотность катодного тока, концентрация хромового ангидрида и температура электролита.

Влияние концентрации Cl^- оказалась не столь значительной, поскольку в пределах ее изменения от 30 до 70 мл/л по плану экспериментов данный анион практически не влияет на достаточно прочную и плотную катодную пленку, которая образовалась при меньшей концентрации Cl^- и в значительной степени способствует повышенному выходу металла по току.

Это наглядно свидетельствует анализ поверхностей отклика (рис. 3.15).

В результате проведенных исследований разработан более рациональный по химическому составу и высокопроизводительный бессульфатный электролит хромирования следующего состава:

- CrO_3 - 600 г/л; HCl – 60...70 мл/л; HI – 10...15 г/л.

Температура электролита – 20...35°C. Рабочие плотности катодного тока – 120...300 А/дм². При этих условиях электролиза выход металлического хрома по току составляет 60...65 %.

Данный способ электролиза позволяет, таким образом, снизить энергопотребление на 60% по сравнению с холодным саморегулирующимся электролитом и в 3,5 раза по сравнению с универсальным электролитом.

При плотности катодного тока 200 А/дм² скорость осаждения хрома в бессульфатном электролите составляет 0,50...0,55 мм/час.

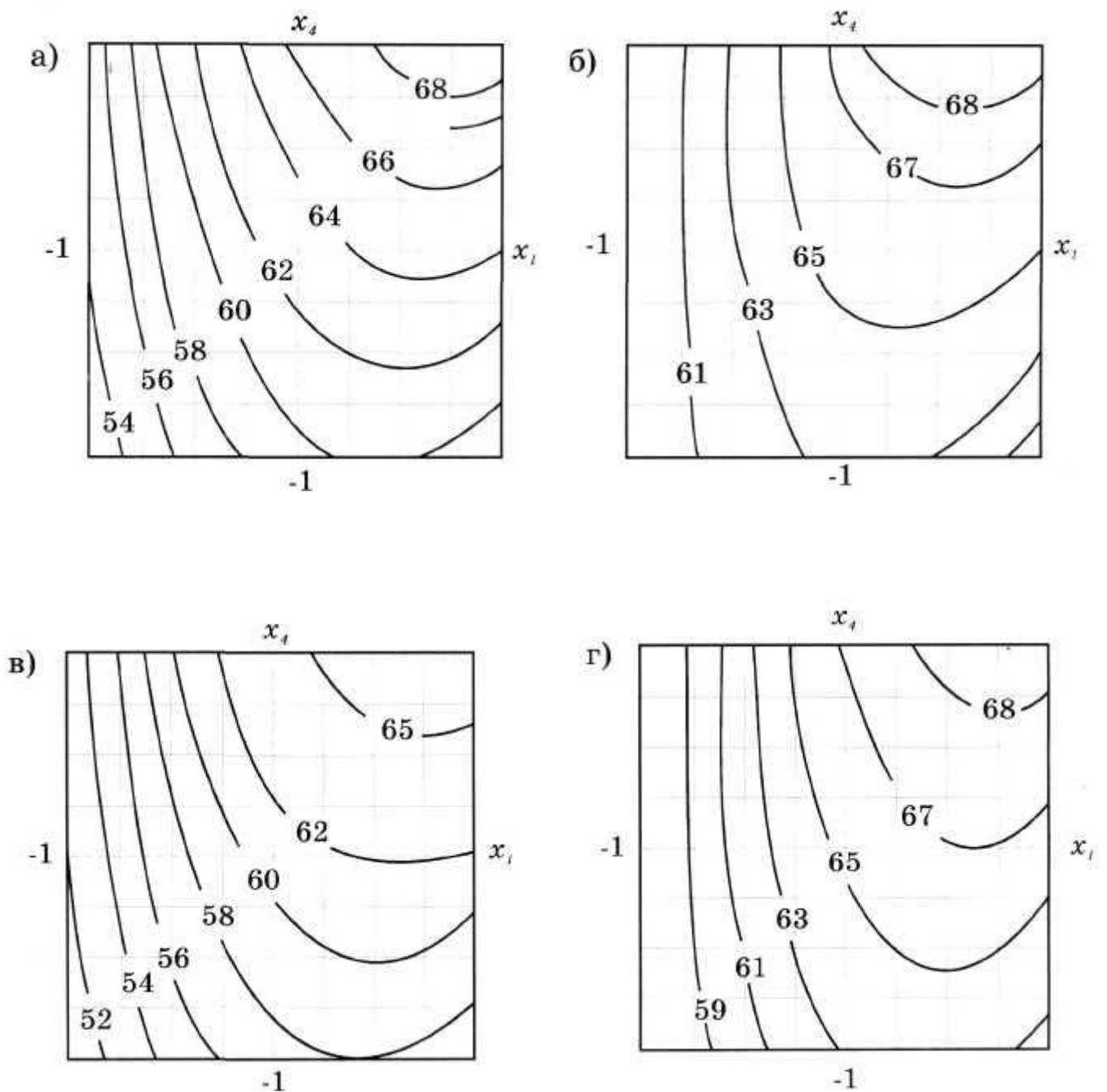


Рис.3.15 Поверхность отклика модели выхода металла по току.

а) $x_2=1, x_3=-1, x_5=0$; б) $x_2=1, x_3=0, x_5=-1$; в) $x_2=-1, x_3=1, x_5=1$; г) $x_2=1, x_3=-1, x_5=-1$;

При аналогичных режимах электролиза эта скорость составляет: в холодном саморегулирующемся электролите – 0,37 мм/час, а в стандартном электролите при максимальной предельной плотности катодного тока

70 А/дм² – 0,05 мм/час.

Следовательно, как по энергосбережению, так и по скорости осаждения покрытий бессульфатный электролит безусловно опережает более известные электролиты хромирования.

Электросаждение хрома всегда сопровождается обильным выделением водорода на катоде. При этом доля тока, расходуемая на его выделение, составляет 60...80% от общего потребления. Учитывая, что для образования одного нейтрального атома водорода требуется один электрон, а для полного восстановления шестивалентного хромат-иона необходимо шесть электронов, нетрудно заметить, что на единицу поверхности катода в единицу времени выделяется почти на порядок больше атомов водорода, чем атомов металла. При этом учитывается расход электрического тока на другие катодные электрохимические реакции.

Громадное количество адсорбированного на поверхности катода атомарного водорода удаляется из-под плёнки путём рекомбинации в молекулы и образования пузырьков, которые некоторый период времени, оставаясь прилипшими к поверхности катода, экранируют её и вызывают неравномерный рост металла. Кроме того, плотно сидящие пузырьки оставляют на гальваническом осадке ячейки, портящие покрытия.

Не вникая в суть многих слагаемых сложного и не до конца изученного процесса электроосаждения хрома, рассмотрим возможные процессы, связанные с образованием и удалением газообразного водорода и формированием металлического покрытия.

Реакция катодного выделения водорода также относится к числу сложных многостадийных процессов. В зависимости от величины энергии связи адсорбированного водорода с поверхностью металла и от величины поляризации электрода катодное выделение водорода может протекать по разным механизмам [59, 60]. Катодное выделение хрома и водорода усложняется накоплением на поверхности катода продуктов промежуточных реакций. Фактор наличия на поверхности хромового электрода катодной плёнки, а также формирование в процессе электролиза неоднородной поверхности, возможно, способствует протеканию реакции выделения водорода по различным механизмам на раз-

личных участках поверхности.

Анализ реакции катодного выделения водорода на различных металлах [59, 60] указывает на необходимость учёта заполнения поверхности адсорбированным водородом. Избыточная поверхностная концентрация водорода на поляризуемой поверхности вызывается замедленной стадией удаления водорода и способствует диффузии водорода через металл. Вероятно, подобный механизм реализуется при электроосаждении хрома, поскольку опытным путём установлено наличие в хромовом покрытии водорода, количество которого колеблется в широком пределе (от 1 до 200 мл/г) в зависимости от условий электролиза, особенно от величины пульсации выпрямленного тока [61, 62].

А. Н. Фрумкин и Б. Н. Кабанов [59] показали, что размеры и форма пузырьков, отрывающихся от электрода, определяются действием капиллярных сил и силы тяжести. Ими было показано, что полное условие равновесия пузырька имеет вид:

$$\pi a \sigma_{23} \sin \Theta = Vg\rho + \pi a^2 / 4(2\sigma_{23} / R - hg\rho) \quad (3.1)$$

где a - диаметр круга, по которому пузырёк прикреплён к поверхности электрода;

σ_{23} - поверхностное натяжение на поверхности раздела раствор - газ;

Θ - краевой угол смачивания на трехфазной границе металл-раствор-газ;

V - объем пузырька; g - ускорение силы тяжести;

R - радиус кривизны поверхности пузырька в его вершине (случай, когда пузырек сидит на горизонтальной поверхности электрода);

h - высота пузырька;

ρ — плотность раствора;

Левая часть уравнения - это сила, удерживающая пузырёк газа на поверхности электрода, а правая часть - силы отрыва пузырька от электрода.

Известно также [59], что давление газа в пузырьке

$$P_r = P_a + 2\sigma_{23} / R \quad (3.2)$$

где P_a - сумма атмосферного давления над раствором и гидростатического давления возле пузырька.

Из (3.1) следует, что размер открывающегося пузырька тем меньше, чем меньше краевой угол смачивания Θ .

Уравнение (3.2) указывает на то, что при снижении атмосферного давления над раствором электролита снижается давление в пузырьке, следовательно уменьшается объем пузырька, его размеры, краевой угол смачивания, периметр прикрепления пузырька к поверхности катода. Это приводит к уменьшению силы прилипания пузырька к поверхности металла, а силы гидростатического подъема отрывают от поверхности более мелкие пузырьки, не давая им разрастаться. В этих условиях пузырьки водорода прибывают на поверхности катода меньший период времени и в меньшей степени водород проникает в покрытие. Степень заполнения поверхности катода водородом уменьшается, что создает благоприятные условия для более равномерного осаждения и образования более плотных покрытий. Увеличенное количество пузырьков водорода, отрываясь от катода, более интенсивно перемешивает катодную пленку, способствует увеличению диффузии от катода продуктов электрохимических реакций и подводу к катоду разрядоспособных ионов хрома.

Эксперименты показали, что в процессе хромирования в холодном саморегулирующемся электролите при снижении атмосферного давления над электролитом исчезает характерный туман (все пузырьки, включая мельчайшие, лопаются и их оболочки поглощаются раствором). Выделяющиеся газы (водород, кислород) находятся в безпузырьковом состоянии и выводятся вакуумным насосом в чистом виде.

Количество трещин в покрытии хрома снижается на порядок и более, прочность сцепления покрытий с подложкой увеличивается. Несколько возрастает выход металла по току, скорость осаждения и микротвёрдость покрытий.

Кроме улучшения физико-механических свойств, способ электроосаждения хрома при пониженном давлении над электролитом экологически более эффективен, поскольку газы, отсасываемые из зоны электролиза, не содержат даже следов хромосодержащих компонентов и в чистом виде выбрасываются в атмосферу.

При постоянной циркуляции электролита вся система, включая и ванну хромирования (или ячейку для вневанного хромирования), герметически закрыта. Следовательно, никакие испарения электролита в атмосферу не попадают.

Лёгкое душирование деталей над ванной снимает с них основной слой электролита, а промывные воды, содержащие компоненты электролита, используются многократно в системе закрытого кругового водооборота, а также для долива в основной электролит при снижении его уровня.

Отработавший свой ресурс электролит хромирования по известной технологии подвергается регенерации ионообменным способом и вновь используется по назначению. Примесные элементы после выделения из электролита используются при изготовлении притирочных паст, в качестве пигментов к лакокрасочным материалам, в кожевенной промышленности и для других полезных целей.

Таким образом, грамотная и квалифицированная эксплуатация оборудования для хромирования деталей при пониженном давлении над электролитом и выполнение всех требований технологии нанесения покрытий и утилизации отходов практически не наносят вред окружающей среде. Содержание хромат-ионов в воздухе, в воде и почве на хромировочном производстве не превышают ПДК.

Поэтому проблема разработки энергосберегающего процесса интенсифицированного хромирования и экологически более безопасного процесса продолжает оставаться вполне актуальной и значимой. Актуальность проблемы обусловлено и тем немаловажным фактором, что электролитическое хромирование как способ восстановления и упрочнения деталей осуществим на индустриальной основе с использованием современных достижений микропроцессорной техники, электроники и компьютеризации производства, что максимально исключает субъективный фактор, обеспечивая высокое качество всего гальванического процесса.

Преимуществом процесса является и тот факт, что хромирование деталей не сопровождается их термообработкой и, следовательно, они сохраняют прежнюю объёмную структуру и свойства.

Дальнейшие опыты по изучению процесса хромирования осуществлялись в холодном саморегулирующемся электролите выше описанного состава и в электролите типа «Хромиспел», содержащего в качестве постороннего аниона Cl^- . В качестве образцов использовались реальные изношенные детали (плунжеры ТНВД дизельных двигателей, золотники гидрораспределителей тракторных гидроагрегатов).

Процесс электролитического хромирования осуществляется как в обычных ваннных условиях, так и при пониженном атмосферном давлении над электролитом на специально разработанном устройстве, обеспечивающим непрерывные, регулируемые гидравлические и пневматические режимы в электролитической ванне.

Равномерность покрытий оценивалась за мерами диаметра детали через равные интервалы времени при толщинах покрытий до 0,1 мм.

Наличие дефектов и «краевого эффекта» оценивалось качественно внешним осмотром. Выход хрома по току определялся гравиметрическим методом.

Микротвердость покрытий измерялась прибором ПМТ-3. Прочность сцепления оценивалась качественно деформированием стальной пластины и количественно по известным методикам

Экспериментальные данные по эффективности, производительности процесса электролитического хромирования, физико-механическим свойствам хромовых покрытий сравнивались с ранее полученными результатами.

Наши исследования показали, что применение более производительного холодного саморегулирующегося электролита позволяет осаждать металлический хром с выходом металла по току 40...42% при сохранении его высоких физико-механических свойств.

В определённой степени изучен и может найти практическое применение бессульфатной хлорсодержащий высококонцентрированный электролит хромирования с выходом металла по току 60..62%.

Таким образом, энергозатраты на единицу толщины хромового покрытия могут быть сокращены в 2...3 раза по сравнению с процессом в стандартном

электролите.

Но на практике при восстановлении и упрочнении реальных деталей действительное сокращение энергозатрат не столь внушительно. Следует принимать во внимание низкую рассеивающую способность электролитов хромирования в обычных условиях электроосаждения хрома. В результате чего металлический хром распределяется вдоль цилиндрических поверхностей деталей (плунжеров ТНВД, золотников гидрораспределителей, штоках гидроцилиндров, на шейках валов, внутренних поверхностях гильз цилиндров ДВС и др.) неравномерно. Хром практически не осаждается в углублениях на поверхности деталей (например, в винтовых пазах плунжеров). В силу тех же причин имеет место так называемый «краевой эффект», состоящий в том, что на кромках (краях) деталей осаждается более толстый слой хрома, чем в средней их части.

Как показали наши исследования и ранее проведённые эксперименты, эта неравномерность толщины осажденного хрома достигает значительной величины. В процессе окончательной механической обработки утолщённая часть хромового покрытия удаляется для достижения требуемой точности размеров и геометрической формы хромируемых деталей. Кроме того, при толщинах осадков свыше 0,1...0,15мм поверхность хромового слоя начинает покрываться наростами металла (дендритами) и они увеличиваются практически пропорционально времени хромирования. Эти образования, на которые расходуется электрическая энергия, химические компоненты электролита, подлежат удалению при окончательной механической обработке также не без энергетических и трудовых затрат.

Все эти обстоятельства значительно снижают эффект повышенного выхода хрома по току и пониженные на первый взгляд материальные и трудовые затраты.

На базе известного в литературе технологического приема [41] нами разработано устройство для ведения процесса электроосаждения хрома при непрерывном пониженном давлении газов над электролитом в ванне (или в ячейке при вневанном хромировании) с непрерывной однонаправленной и регулируемой циркуляцией электролита без применения насосных установок [112].

В этом устройстве поддерживается любое заданное пониженное давление газов над электролитом (обычно остаточное давление составляет 450...480мм ртутного столба). При этих условиях кардинально изменяются выходные параметры процесса хромирования.

На основе известных теоретических предпосылок излагается гипотетический механизм наблюдаемых изменений. Предполагается, что наличие пониженного давления газов над электролитом в процессе электролиза приводит к измельчению выделяющихся пузырьков водорода на катоде и ускоренного их удаления. Поверхность катода оказывается более свободной от пузырьковой плёнки водорода. Снижение степени заполнения поверхности катода водородом способствует меньшему проникновению его вглубь покрытия и создает благоприятные условия для равномерного, более свободного и плотного осаждения слоев хрома. Как показывают наблюдения, поверхность хромового покрытия остается гладкой, без дендритов и «краевого эффекта» при значительной толщине покрытия (до 0,4мм). Значительное уменьшение припуска на окончательную механическую обработку позволяет сократить время хромирования и сэкономить до 20...25% электроэнергии и значительную долю труда на сам процесс хромирования, не считая энерго- и трудосбережения на окончательную механическую обработку.

Другая составляющая энергосбережения и экономии химических компонентов электролита хромирования является отсутствие уноса паров и пузырьков электролита вытяжной вентиляцией, поскольку как таковой при предлагаемом техническом приёме в разработанном устройстве он отсутствует. Пузырьки газов, выделяющихся в процессе электролиза, моментально при выходе из раствора электролита лопаются и оболочка пузырьков остается в растворе, а выделяющиеся газы в молекулярном состоянии удаляются вакуумным насосом в чистом состоянии в атмосферу. Этим достигается двойной положительный эффект: во-первых, экономия химикатов, сохранение в чистоте всей газоотводящей арматуры, отсутствие необходимости в очистке отсасываемых газов; во-вторых, учитывая полную герметизацию устройства, сохраняется экологическая чистота на участке хромирования.

Вакуумная технология электроосаждения хрома позволяет получать покрытия со значительной по сравнению с обычным хромированием величиной прочности сцепления с подложкой, что снижает до нуля количество бракованных по данному признаку деталей и обеспечивает энерго, трудо и материалосбережение на 10...12%.

Исследованиями установлено, что микротвердость, износостойкость хромовых покрытий, полученных вакуумным способом, остается практически на уровне, установленном в ранних работах.

Следует только отметить, что разработанная технология позволяет получать практически бестрециноватые покрытия, которые обладают значительно большей контактной прочностью и могут быть использованы для восстановления более широкой номенклатуры деталей машин.

ГЛАВА 4. Разработка моделей систем с интенсивным электрохимическим массообменом.

4.1 Разработка моделей ячеек для вневанного хромирования наружных поверхностей деталей.

Электрохимическое осаждение металлов, в т.ч. и хрома, путем классического завешивания в ванну крупногабаритных деталей сложной конфигурации, например, коленчатых валов, при котором покрытия должны наноситься только на его отдельные элементы (шейки), а также на зеркало гильз ДВС, сопряжено со значительными конструкторско-технологическими трудностями и большим объемом ручного труда. В связи с этим для решения указанной проблемы был использован принцип подачи электролита к месту нанесения покрытий. Этим обеспечивается интенсивная и регулируемая смена электролита во всем межэлектродном пространстве. Такая электрохимическая система объединяет одновременно несколько различных явлений и их общее поведение трудно предсказать только на основе интуиции. Однако основы этих явлений (электрохимических, гидродинамических, физических) имеют математические аналоги. Поэтому вполне возможно построить и практически использовать математические модели.

Основные характеристики моделей можно вывести из основополагающих принципов физико-химической гидродинамики, массо- и тепло-переноса. Применение моделей на основе этих принципов приводит к повышению роли интуиции и к разработке упорядоченных и рациональных методов расчета и конструирования электролитических ячеек. Шейка коленчатого вала представляет собой цилиндр и для её электролитической обработки (травления или наращивания, например, хромом) в проточном электролите применяется схема, представляющая собой коаксиальный цилиндрический конденсатор, наружным цилиндром которого является вспомогательный электрод (анод). С целью термической и концентрационной стабилизации процесса в пространство между

анодом и катодом через отверстия или щели в аноде непрерывно подводится и отводится рабочий раствор.

Таким образом, в основе рассматриваемого способа вневанного хромирования лежит принудительная циркуляция растворов в межэлектродном пространстве. Конструкция анодов в этих случаях определяет характер движения электролита относительно хромируемой поверхности.

Одна из наиболее перспективных конструкций анода, разработанной В. П. Манаенко [63], обеспечивает особый характер движения электролита в анодно-катодном пространстве. Хромирование с использованием такого анода названо возвратноструйным.

Конструктивной особенностью анода является то, что хромируемая часть детали и рабочая поверхность анода образуют герметично замкнутую полость. Электролит непрерывно подается насосом через систему входных отверстий, равномерно расположенных в корпусе анода (подобно анодноструйному способу), а удаляется через систему отводящих отверстий, выполненных между входными отверстиями.

Наличие в аноде двух систем отверстий, выполняющих различные функции, удобно объединить безразмерным параметром α , характеризующим отношение диаметра входных отверстий к диаметру выходных:

$$\alpha = d_{\text{вх}}/d_{\text{вых}}$$

В проведенных исследованиях коэффициент справедлив только при условии одинакового количества входных и выходных отверстий. В этом случае создаются наиболее благоприятные условия для подвода свежего и отвода прореагировавшего раствора.

Для исследований влияния конструктивных параметров анода на скорость осаждения и выход хрома по току при возвратноструйном хромировании применялась экспериментальная установка (рис. 4.1).

Установка позволяет в широких пределах изменять температуру электролита и скорость его обновления в анодно-катодном пространстве.

Интуитивно анодно-катодное расстояние было принято 10 мм, количест-

во отверстий выбиралось так, чтобы отношение суммарной площади входных отверстий в аноде к рабочей площади анода составляло около 2% (по рекомендациям НИИТМаша для анодноструйного хромирования).

Хромированию подвергались цилиндрические образцы диаметром 12,75 мм и длиной 25 мм. Режим электролиза: $T_{эл} = 60^{\circ}\text{C}$, $D_k = 100 \text{ A/дм}^2$, $V_{эл} = 1,2 \text{ м/сек}$. Электролит — универсальный.

Результаты исследований приведены на рис. 4.2.

Исходя из представлений влияния диффузионно-гидродинамических условий на электрокристаллизацию металлов, характер изменения производительности процесса и выхода хрома по току можно объяснить следующим предположением.

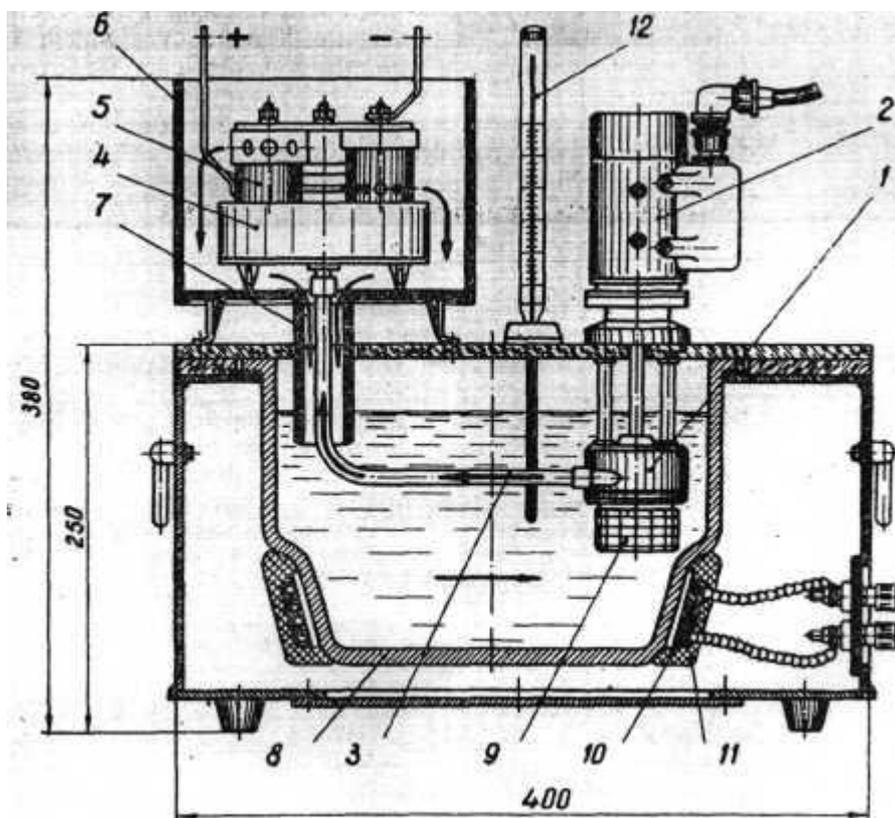
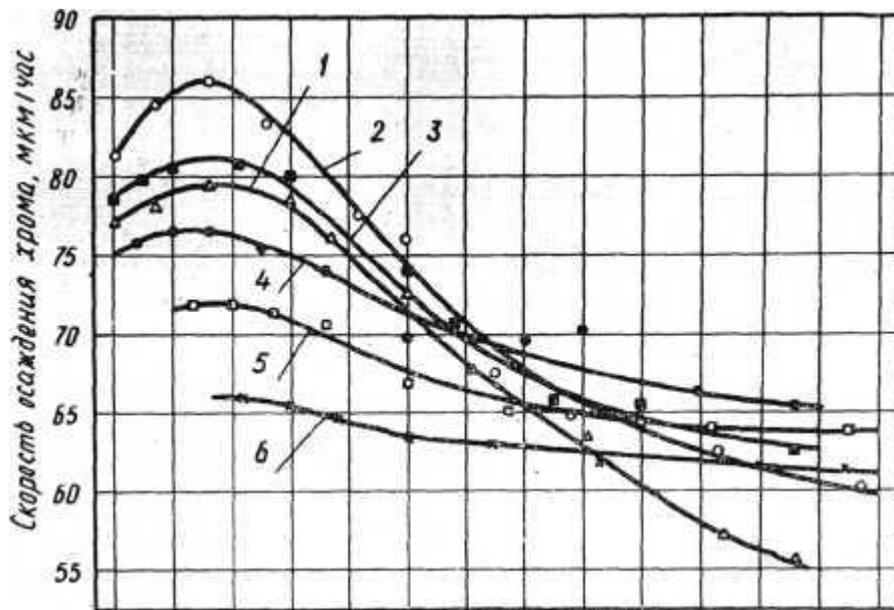


Рис. 4.1. Схема экспериментальной установки для возвратноструйного хромирования стальных образцов:

1—насос; 2 — электродвигатель; 3 — нагнетательный трубопровод; 4 — корпус-распределитель; 5 — анод; 6 — защитный кожух; 7 — сливной патрубок; 8 — электролизер; 9 — фильтрующий элемент; 10—подогревательный элемент; 11—теплоизоляция.

В электролитической ячейке для возвратноструйного хромирования межэлектродное пространство заполняется электролитом с некоторым избыточным давлением, обеспечивающим сплошность электролита. С точки зрения гидравлики подобный случай представляет собой истечение струи электролита через затопленное отверстие в ограниченное пространство. Струя входит в пространство, заполненное электролитом однородного с ней состава с минимально возможным свободным полетом. За отверстием в объеме электролита возникают циркуляционные зоны в результате образования возвратных течений. Возвратные течения усиливаются потоком разбившихся о катод струй и отклоненных от него после соединения. По геометрической оси возвратного течения электролита в самом аноде выполнены выходные отверстия, через которые электролит удаляется из межэлектродного пространства.



0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1,0 1,1 1,2 1,3 1,4 1,5 1,6 1,7 1,8 α

Рис. 4.2. Влияние α на скорость осаждения хрома при диаметрах входных отверстий анода:

1 — 2,0 мм; 2 — 2,3 мм; 3 — 2,5 мм; 4 — 3,0 мм; 5 — 3,5 мм; 6 — 4,0 мм.

При малом значении диаметра входной струи (2,0 мм) скорость затопленной струи снижается в результате торможения, а поэтому и интенсивность циркуляции в возвратном течении также уменьшается. В данном случае следует предполагать, что уменьшится перенос вещества в пограничном

диффузионном слое и наступит некоторое обеднение катодной пленки электроактивными ионами. Кроме этого, установлена определенная зависимость процесса перемешивания струй в ограниченном пространстве от их геометрических размеров. Так, при уменьшении толщины струй (при неизменной скорости истечения) длина пути полного перемешивания уменьшается.

Снижение интенсивности возвратных течений и ухудшение условий перемешивания электролита снижает соответственно и производительность процесса возвратноструйного хромирования при малых значениях диаметров отверстий в аноде. Увеличение диаметра отверстий до 2,5 мм способствует интенсификации движения электролита в возвратном течении и улучшает условия полного перемешивания.

Изменение диаметров отверстий в аноде от 2,5 до 4,0 мм приводит к снижению скорости электроосаждения хрома. В исследуемом аноде число отверстий для различных диаметров оставалось неизменным, поэтому увеличение их диаметров равносильно увеличению отношения суммарной площади отверстий к рабочей площади анода, которые, как известно, приводят к снижению скорости осаждения хрома при анодноструйном хромировании.

На рис. 4 2 представлены результаты исследований влияния коэффициента α на производительность возвратноструйного хромирования. Из графика видно, что различное соотношение диаметров входных отверстий к диаметрам выходных отверстий оказывает весьма существенное влияние на скорость осаждения электролитического хрома. Наибольшее значение производительности процесса возвратноструйного хромирования сдвинуто в область коэффициента α , значение которого меньше единицы. Эта область характерна тем, что диаметры выходных отверстий больше диаметра входных отверстий. Повышение производительности процесса хромирования с уменьшением α можно объяснить, по-видимому, тем, что значительно улучшаются условия отвода отработанного электролита, обеспечивается хороший отвод продуктов реакции с поверхности детали и удаление их из межэлектродного пространства по кратчайшему пути. Следует предполагать, что при $\alpha=0,7$ создаются оптимальные усло-

вия для усиления возвратных течений и полного перемешивания раствора в прикатодном слое, при котором скорость осаждения хрома достигает максимального значения.

Уменьшение α ниже 0,7 приводит к увеличению открытой площади всех отверстий, что, по-видимому, вызывает искажение в распределении силовых линий электрического поля в анодно-катодном пространстве и ведет к снижению скорости осаждения хрома.

Высказанное предложение будет справедливым и для объяснения резкого снижения производительности с увеличением диаметра входных отверстий (кривые 3, 4, 5), при прочих равных условиях.

Различный угол наклона кривых к оси абсцисс свидетельствует о неодинаковом влиянии вносимого искажения силовых линий электрического поля в анодно-катодном пространстве при разных диаметрах входных отверстий. Это влияние наиболее резко проявляется для диаметров 2,0 и 2,5 мм и незначительно для диаметров 3,0; 3,5 и 4,0 мм.

Увеличение коэффициента α приводит к уменьшению производительности процесса хромирования, что свидетельствует о недостаточном отводе раствора из объема электролитической ячейки. При таком конструктивном исполнении анода ячейка обладает большим гидравлическим сопротивлением, что сопровождается наводороживанием основного объема электролита, увеличением его сопротивления и понижением скорости осаждения хрома (для всех значений диаметров входных отверстий).

Необходимо отметить тот факт, что снижение производительности процесса хромирования при увеличении α идет менее интенсивно для анодов с большими значениями диаметров входных отверстий - 3,0... 4,0 мм. Так, например, для анодов с диаметром отверстия 2,5 мм при изменении α от 0,7 до 1,6 производительность падает на 25,6%, в то время как для анодов с диаметром отверстий 4,0 мм - на 12,0%.

При увеличении анодно-катодного расстояния до 15 мм наблюдается снижение производительности процесса вследствие повышения гидрав-

лического сопротивления выходу прореагировавшего электролита, увеличение газонасыщения объема электролита.

Несмотря на ощутимый рост производительности процесса при уменьшении зазора между анодом и катодом, наиболее целесообразным следует считать расстояние, равное 10 мм. Во-первых, при малых зазорах на обрабатываемой поверхности становится заметной перфорация анода вследствие возникновения макрорельефа от искажения электрического поля. Во-вторых, повышаются требования к точности центрирования деталей.

Таким образом, изменение характера движения электролита в межэлектродном пространстве при возвратноструйном хромировании изменяет механизм снятия диффузионных ограничений, имеющих место на границе раздела электролит-катод, совершенствует процесс удаления прореагировавшего раствора и обеспечивает повышение скорости осаждения электролитического хрома.

В отличие от вышеописанных эмпирических исследований В. П. Манаенко, проведенных на образцах, существенно отличающихся по размерам от реальных деталей (шеек коленчатых валов), нами дано математическое обоснование модели и размеров анода ячейки для вневанного электроосаждения хрома при упрочнении и восстановлении размеров шеек коленчатых валов ДВС.

Каждая ячейка состоит из двух идентичных половин. В соединенном состоянии на шейке анод и катод представляют собой два коаксиальных цилиндра, внутренний из которых является обрабатываемая шейка вала (катод), а внешний – анод. При этом в аноде выполнены две системы отверстий. По одной системе отверстий электролит постоянно поступает из внешней емкости в межэлектродное пространство, по другой системе отверстий раствор отводится из межэлектродного пространства во внешнюю емкость. В зависимости от угла наклона отверстий относительно радиального направления в межэлектродном пространстве может образоваться круговой поток электролита, способствующий созданию одинаковых условий осаждения хрома по всей поверхности шейки.

Задача нашего исследования заключалась в том, чтобы, используя известный математический аппарат, обосновать основные параметры анода (углы наклона

подводящих и отводящих электролит отверстий или щелей, их размер и количество, межэлектродное расстояние) для получения качественных, равномерных хромовых покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками.

При этом должно быть обеспечено однонаправленное движение потока электролита в межэлектродном пространстве с равномерным подводом и отводом электролита по разным каналам и обеспечение перемешивания потока электролита по периметру шейки вала.

Если электролит подавать и отводить под некоторыми углами θ_1 и θ_2 соответственно (рис. 4.3, а), то в азимутальном направлении ячейки возникает круговая циркуляция, благоприятно влияющая на химико-физические процессы в межэлектродном пространстве: массопереноса веществ, стабилизации средней температуры раствора, массообмена и в конечном итоге на выходные параметры электроосаждения металла и выделения газов на электродах.

В настоящей работе эти вопросы рассматриваются с учетом явлений, сопровождающих процесс электроосаждения хрома, и их связи с гидродинамическими явлениями в межэлектродном пространстве.

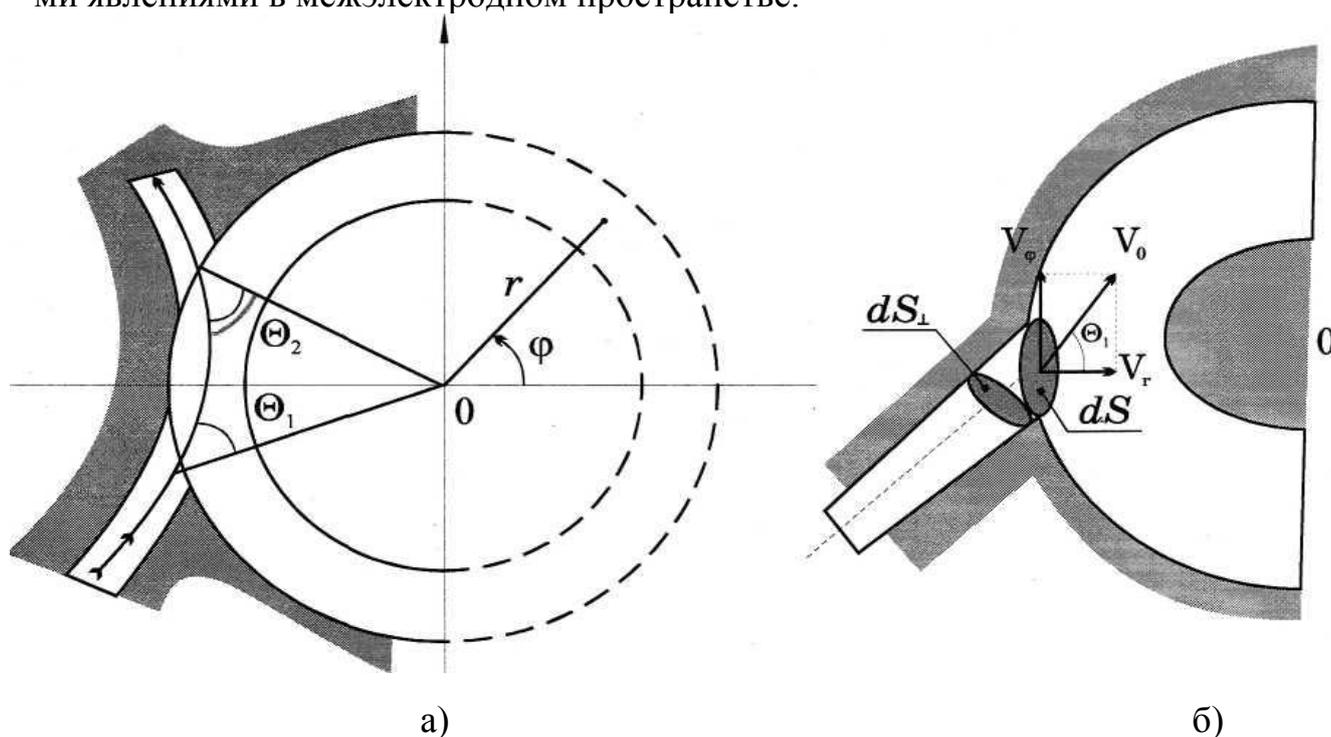


Рис. 4.3 К расчету средней скорости на внутренней поверхности анода
а) общая схема; б) разложение скорости на радиальную и тангенциальную составляющие

При этом учитывается, что характер течения электролита в кольцевом зазоре ячейки обладает некоторыми особенностями:

- анодные струйки вносят изменения в режим азимутального течения в виде завихрений;

- на поверхности внутреннего цилиндра-катода в режиме электроосаждения хрома образуется фазовая катодная пленка, толщина которой на порядок и более (в зависимости от условий электроосаждения) превышает толщину граничного слоя Прандтля, и по своему химическому составу, консистенции и физико-химическим свойствам разительно отличается от электролита хромирования.

Наличие фазовой пленки меняет характер движения потока электролита вблизи поверхности катода. Учитывая эти фазовые превращения, которые в целом не искажают целостный характер кругового потока электролита, вполне допустимо предположение о ламинарном течении потока.

Рассмотрим такое ламинарное течение (рис. 4.3,а) относительно цилиндрической системы координат (r, φ, z) . Пусть все входные отверстия в кожухе анода имеют одинаковую ориентацию, так что струйки жидкости, попадая в межэлектродное пространство, создают одинаковую общую тенденцию круговой циркуляции вдоль периметра анода. Если при этом все отверстия чередуются симметричным образом, то ясно, что в целом картина движения будет периодической как по величине скоростей, так и по их знаку. Вследствие этого средние по объему скорости $\vec{V}_r = 0, \vec{V}_z = 0$. Что касается азимутальной составляющей \vec{V}_φ , то среднее ее значение по объему зазора, очевидно, будет отлично от нуля, причем усредненное по z, φ движение напоминает течение Куэтта, когда наружный цилиндр вращается с скоростью V_s , а внутренний неподвижен. Как известно [64], распределение скорости при этом имеет вид:

$$V(r) = \frac{\vec{V}_s \times R_2}{R_2^2 - R_1^2} \left(r - \frac{R_1^2}{r} \right) \quad (4.1)$$

где R_1, R_2 — радиусы внутреннего и внешнего цилиндров, r — расстояние от оси цилиндров до заданной точки зазора ($R_1 < r < R_2$)

С точностью до множителя порядка единицы в качестве \vec{V}_s можно принять

среднюю скорость на поверхности наружного цилиндра. Последнюю можно определить интегрированием касательной составляющей скорости по всей поверхности анода, учитывая при этом, что там, где поверхность сплошная (отсутствуют отверстия) соответствующие интегралы обращаются в нуль из-за условия прилипания $\vec{V}_s = 0$. Для входных отверстий получим (рис. 4.3,б):

$$\vec{V}_{s1} = \frac{1}{S} \iint V_\varphi dS = \frac{1}{S} \iint V_0 \sin \theta_1 \frac{dS_1}{\cos \theta_1} = \frac{Q}{S} \operatorname{tg} \theta_1$$

где Q - расход ($\text{м}^3/\text{с}$); S - общая площадь поверхности анода, равная $S=2\pi R_2 h$; h - длина анода.

Аналогичная формула имеет место для выходных отверстий, так что окончательная формула для \vec{V}_s имеет вид:

$$\vec{V}_s = \frac{Q}{S} (\operatorname{tg} \theta_1 + \operatorname{tg} \theta_2)$$

Эта формула показывает, что никаких экстремумов по углам θ_1, θ_2 нет и чем ближе θ_1, θ_2 к $\pi/2$, тем больше касательные составляющие скорости. Поэтому удобно принять $\theta_1 = \theta_2 = \theta$, т.е.

$$\vec{V}_s = \frac{2Q}{S} \operatorname{tg} \theta \quad (4.2)$$

Полная средняя скорость получается усреднением (4.1) по r в пределах $[R_1, R_2]$:

$$\vec{V} = \frac{2Q \operatorname{tg} \theta}{\pi D_1 h} A(\alpha) \quad (4.3)$$

$$\alpha \equiv \frac{R_1}{R_2};$$

$$A(\alpha) \equiv \frac{\alpha}{2(1-\alpha)} + \frac{\alpha^3 \ln \alpha}{(-\alpha^2)(1-\alpha)}$$

Очевидно, оптимальные геометрические параметры ячейки определяются максимальным значением \vec{V} , как функция переменных Q, θ, α .

Рассматривая зависимость \vec{V} от θ , заметим, что с ростом θ в пределах от 0 до $\pi/2$ \vec{V} монотонно возрастает от 0 до ∞ . Отсюда уже следует, что $\theta < \pi/2$. Однако существует еще более сильное ограничение, связанное с чисто гео-

метрическими факторами $\theta \leq \theta_{\max} < \pi/2$. Как видно из рисунка 4.3 а, для заданного диаметра входных отверстий d (предполагается также $d_{BX} = d_{BbIX}$) угол θ увеличивается, если одно из образующих отверстий стремится к касательной к внешней окружности межэлектродного зазора, согласно рисунка 4.4 а.

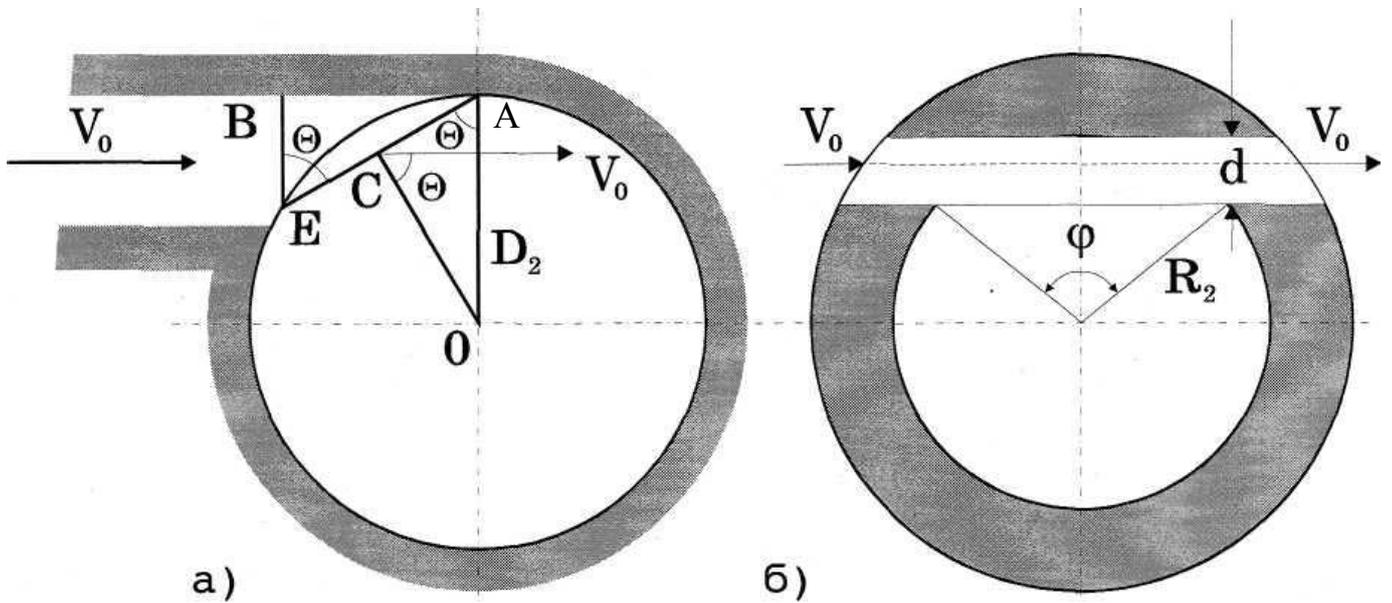


Рис. 4.4 К расчету максимального угла Θ (а) и числа отверстий в кожухе анода (б)
Из последнего видно, что $OC \perp EA \rightarrow EA = 2AC$. Далее, из подобия $\triangle EAB$, $\triangle OCA$ легко найти

$$\operatorname{tg} \theta_{\max} = \sqrt{\frac{D_2}{\alpha d} - 1} \quad (4.4)$$

Обычно $D_2/d \gg 1$, поэтому в формуле (4.4) можно пренебречь, для простоты, единицей. Тогда

$$\vec{V} = \frac{2Q}{\pi h \sqrt{d D_2}} B(\alpha) \quad (4.5)$$

$$B(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} A(\alpha) = \frac{\sqrt{\alpha}}{2(-\alpha)} + \frac{\alpha^2 \sqrt{\alpha} \ln \alpha}{(-\alpha)(-\alpha^2)} \quad (4.6)$$

Исследуем $B(\alpha)$ на экстремум. Приравнявая к нулю производную, получим:

$$\ln \alpha = - \frac{(-\alpha^2) \left[\alpha^2 + (+\alpha)^2 \right]}{2\alpha^2 \left[+ (+\alpha)^2 \right]} \quad (4.7)$$

Численное решение этого уравнения показывает, что в пределах $0 < \alpha < 1$ функция $B(\alpha)$, а вместе с ней и $V(\alpha)$ есть функция возрастающая. Следовательно, стремление α к единице или, что то же самое, уменьшение зазора при прочих равных условиях, должно благоприятствовать процессу электроосаждения. Но, с другой стороны, сильное уменьшение зазора по ряду причин, связанных с необходимостью уменьшения диаметров отверстий (для равномерного сглаживания поля скоростей), увеличением гидродинамического сопротивления и др. нежелательно. Поэтому представляет интерес, до каких пор увеличение α приводит к существенному увеличению \vec{V} . Оказывается, что начиная с $\alpha \sim 0,6$ относительный прирост скорости $\sim 6\%$ и менее. Поэтому наиболее приемлемым для практики значения α следует считать в пределах $0,6 \dots 0,8$, что дает для радиуса анода величину

$$R_2 \approx (1,2 \dots 1,5) R_1, \quad (4.8)$$

Следующая величина, которую можно задать, зная величину зазора $\Delta = R_2 - R_1$, это диаметр d отверстий. Чем меньше будет эта величина, тем, вообще говоря, течение будет ближе к течению Куэтта, тем равномернее будет покрытие, однако при этом, по известным причинам, снизится интенсивность электроосаждения. Поэтому значением d следует задаться, исходя из нижней границы неравенства $d < \Delta$. Эта граница составляет 10-20% от Δ .

$$d = (0,1 \dots 0,2) \Delta \quad (4.9)$$

Учитывая устойчивость течения Куэтта при неподвижном внутреннем цилиндре и вращающемся наружном, верхнюю границу можно несколько отодвинуть в большую сторону.

Переходим к определению числа отверстий. Так как каждому входному отверстию соответствует выходное, то всего отверстий в поперечных сечениях анода - четное количество и их центры будут расположены в вершинах правильного многоугольника, что будет иметь место при данном R_2 не для всякого диаметра отверстий. Найдем соответствующее соотношение. Из рисунка 4.4 б следует, что правильный многоугольник в окружность можно вписать, если $2\pi/\varphi = K \geq 3$, т.е. $K=4, 6, 8$.

Далее:

$$d = R_2 \left(1 - \cos \frac{\varphi}{2} \right) = R_2 \left(1 - \cos \frac{\pi}{K} \right) \quad (4.10)$$

Отсюда находим

$$\cos \frac{\pi}{K} = 1 - \frac{d}{R_2} \quad (4.11)$$

Формулами (4.10) и (4.11) следует пользоваться следующим образом. Сначала из (4.9) находим d ; подставляем его в (4.11) и находим параметр K , который округляем до ближайшего четного значения, большего 3. Округленное значение K и служит для уточнения по (4.10) диаметра d , причем полученное значение не подлежит грубому округлению.

Для лучшего сглаживания гидродинамических полей можно добавить дополнительные каналы, как например, показано пунктиром на рисунке 4.5.

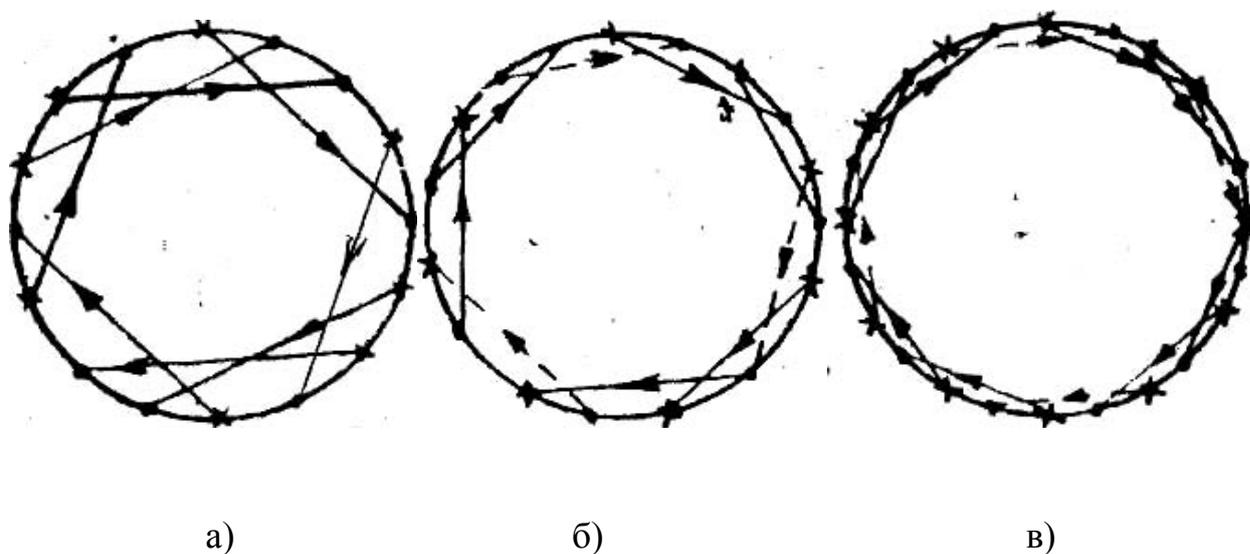


Рис. 4.5 Схемы сверления отверстий:

а) $K=4$, $n_0=8$; б) $K=6$, $n_0=12$; в) $K=8$, $n_0=16$

Для однородности общего кругового течения необходимо, чтобы расстояния между кольцами отверстий вдоль образующей были бы одного порядка с диаметром отверстий. Поскольку подводящие отверстия сообщаются с подводящими коллекторами, выполненными в виде цилиндров вдоль оси анода по все-

му его периметру, то все подводящие отверстия всех колец находятся вдоль одной образующей анода, что создает благоприятные условия слияния отдельных струй в единые, близкие к плоским. Таким же образом располагаются и отводящие отверстия, по которым электролит отводится в верхнюю накопительную камеру ячейки и далее по трубопроводу – в емкость – ванну.

Определив число отверстий в одном кольце n_0 по описанной выше методике [формулы (4.10) и (4.11)], (рис. 4.5) и приняв расстояние между ними равным ℓ , получим общее число отверстий $n = n_0 m$,

где $m = \frac{h}{\ell} + 1$ - число колец отверстий по длине анода h , или

$$n = n_0 \left(\frac{h}{\ell} + 1 \right) \quad (4.12)$$

Расход Q найдем, исходя из требования о развитии ламинарном течении в ячейке, но не турбулентном. Так как течение Куэтта при неподвижном внутреннем цилиндре и вращающемся наружном практически всегда устойчиво, то возникновение турбулентности в ячейке будет определяться, главным образом возникновением турбулентности в самих струйках при их попадании в межэлектродное пространство. Другими словами, Q определяем из требования:

$$R_e = \frac{V_0 d}{\nu} \leq R_{exp} = 2300 \quad (\text{для трубки})$$

Учитывая, что расход

$$Q = V_0 S_0 \frac{n}{2} = V_0 \frac{\pi d^2}{8} n$$

Найдем

$$Q = 0,9 \times 10^3 \nu d n \quad (4.13)$$

где ν – кинематическая вязкость электролита.

В качестве примера нами проведены расчеты предложенной конструкции ячейки для обработки коренной шейки коленчатого вала ЗИЛ-130.

Пример расчета ячейки:

$$h=60 \text{ мм}; D_1=75 \text{ мм}; R_1=37,5 \text{ мм}; v=10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}.$$

1) В соответствии с формулой (4.4) отверстия в кожухе анода следует сверлить по схеме (рис. 4.5, а).

2) По формуле (4.8) примем:

$$R_2=1,5R_1=1,5 \times 37,5=56,25 \text{ мм},$$

$$\Delta=18,75=19 \text{ мм}.$$

3) По формуле (4.9) примем первоначальное значение

$$d=0,1 \times 19=1,9 \text{ мм}.$$

Подставив это значение в (4.11), находим:

$$\cos \frac{\pi}{K} = 1 - \frac{1,9}{56,3} \cong 0,966$$

$$\frac{\pi}{K} = 14,9 \rightarrow K = 12,1$$

Округляя, принимаем $K=12$. Подставив K в (4.10), уточняем:

$$d = 56,3 \left(1 - \cos \frac{180^\circ}{12} \right) = 1,92 \text{ мм}$$

4) Наименьшее число отверстий в одном кольце $n_0 = 12$

Приняв расстояние между отдельными кольцами $\ell = 2d = 2 \times 1,9 = 3,8 \text{ мм}$, получим:

$$n = 12 \left(\frac{60}{3,8} + 1 \right) = 201 - \text{отверстие}$$

5) По формуле (4.13) оценим расход Q :

$$Q = 0,9 \times 10^3 \times 10^{-6} \times 201 \times 1,92 \times 10^{-3} = 4,34 \times 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с} = 349 \text{ см}^3/\text{с}.$$

В итоге разработана методика расчета конструктивных элементов анода электролитической ячейки для вневанного нанесения упрочняющих хромовых покрытий на шейки коленчатых валов ДВС. Проведенные расчеты параметров перфорации анода для реального коленчатого вала, результаты которых близки к установленным экспериментальным путем, свидетельствует о состоятельно-

сти принятой теоретической модели процесса.

Описанная схема гидродинамики жидкости в анодно-катодном пространстве электролитической ячейки для хромирования образцов, имитирующих шейки коленчатых валов ДВС, моделировала куэттовское течение электролита, причем результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными.

Однако, ввиду ламинарности течение Куэтта не может объяснить воздействие гидродинамики на интенсификацию процесса электроосаждения и физико-механические свойства металлопокрытий, которое наблюдается в основном при турбулентном режиме течения электролита.

На следующем этапе исследований, когда необходимо вести расчет ячейки с учетом влияния гидродинамики на процесс электроосаждения, следует исходить из более сложных математических моделей в виде общих систем уравнений, пригодных для описания турбулентных течений. До настоящего времени основным методом турбулентной гидродинамики остается классический метод пограничного слоя.

Основные результаты теории пограничного слоя были получены в предположении продольного обтекания твердой пластины, однако, как показали многочисленные исследования, в частности по конвективному теплообмену, они практически универсальны, одинаково справедливы при разнообразных обтеканиях поверхностей различной кривизны.

Поэтому изложенные ниже общие выводы описывают гидродинамику жидкости при электролитическом осаждении металлов как на внутренних (зеркала гильз), так и на наружных цилиндрических поверхностях (шейках коленчатых валов), обрабатываемых в протоке электролита.

Количество вещества, которое переносится вследствие физико-химических процессов через какой-либо раствор, определяется вектором плотности потока массы \vec{i} :

$$\vec{i} = \gamma D \nabla c + \gamma c b \vec{f}_i \quad (4.14)$$

где γ —плотность раствора;

D — коэффициент диффузии;

$\vec{V} = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z}$ - оператор Набла;

c — массовая концентрация вещества данной компоненты, равная отношению массы этого вещества к общей массе раствора в данном элементе объема;

b — подвижность частиц;

\vec{f}_i — сила, действующая на одну частицу.

Масса вещества m , проходящая через единицу площади в нормальном направлении за время t , определяется:

$$m = \int_0^t i dt \quad (4.15)$$

Формулы (4.14) и (4.15) справедливы и для определения количества вещества, выделяемого на электродах при электролизе.

Из (4.14) видно, что независимо от того, какой процесс преобладает — диффузия или миграция частиц — первостепенной важности в процессе массопереноса в целом является объемное распределение концентрации вещества, т. к. оно предопределяет оба массовых потока.

Распределение концентрации в пространстве и времени описывается следующим общим уравнением массопереноса [66]:

$$\gamma \frac{dc}{dt} = \Delta \vec{i}, \quad (4.16)$$

где $\frac{dc}{dt} = \frac{\partial c}{\partial t} + \vec{V} \Delta c$ - полная производная по времени

\vec{V} — конвективная скорость движения жидкости. Подставляя (4.14) в (4.16) и полагая $\gamma, D, b = const$, получим основное уравнение диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{V} \Delta c = D \nabla^2 c - b \nabla \left(\vec{f}_i \right) \quad (4.17)$$

где $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ - оператор Лапласа (лапласиан).

Практически из-за конвекции или внешней принудительной прокачки

электролита через установку $V \neq 0$, и тогда конвективный член в левой части (4.17) может оказаться решающим. Поэтому в этих случаях к уравнению (4.17) следует присоединить уравнения гидродинамики Навье - Стокса и несжимаемости жидкости:

$$\begin{cases} \gamma \left[\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \nabla) \vec{V} \right] = \nabla P + \vec{f} + \eta \nabla^2 \vec{V}, \\ \Delta \vec{V} = 0 \end{cases} \quad (4.18)$$

где η - динамическая вязкость; p - давление; \vec{f} - объемная плотность внешних сил, действующих на элементы объема жидкости. Источником последних могут служить архимедовы силы, связанные с неоднородностью по объему концентрации (т. н. концентрационная конвекция [66]) или температуры (естественная конвекция [66]), а также силы электрической природы (электрическая конвекция [67]), которые могут возникнуть, в частности, при электролизе.

Во втором случае к уравнениям (4.17) и (4.18) следует добавить еще уравнение теплопроводности, в третьем - уравнения электрического поля.

Таким образом, в строгой математической постановке задача сильно усложняется, поэтому необходим обстоятельный анализ соответствующих уравнений с тем, чтобы, упрощая, сохранить в них наиболее существенное.

Учитывая существенную роль внутреннего источника тепла в виде джоулева нагрева, общая система уравнений конвективной диффузии (4.17) и (4.18) должна быть дополнена уравнением теплопроводности

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{V} \nabla T = a \nabla^2 T + \frac{\sigma E^2}{c_p \gamma}, \quad (4.19)$$

где a - коэффициент температуропроводности; C_p - удельная теплоемкость при постоянном давлении; T - температура жидкости; σ - удельная электропроводность; E - напряженность электрического поля.

Рассматривая уравнения гидродинамики (4.18), необходимо остановиться на вопросе о роли упомянутых выше конвекций в распределении скоростей \vec{V} . Концентрационная и тепловая конвекции вызываются силами Архимеда, обусловленными неоднородностью плотности жидкости γ . Последнюю, как функ-

цию концентрации и температуры, можно разложить в ряд Тейлора и с достаточной точностью ограничиться линейными членами:

$$\gamma = \gamma_0 + \frac{\partial \gamma}{\partial c} (c^* - c_0^*) + \frac{\partial \gamma}{\partial T_0} (T - T_0). \quad (4.20)$$

Введя обозначения

$$\beta_c \equiv \frac{1}{\gamma_0} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c^*} \right)_0; \quad \beta_T \equiv \frac{1}{\gamma_0} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right). \quad (4.21)$$

(коэффициенты концентрационного и температурного изменения плотности), для плотности архимедовых сил получим:

$$\vec{f}_a = \vec{f}_1 + \vec{f}_2 = (\beta_c \Delta c^* - \beta_T \Delta T) \gamma \vec{g}, \quad (4.22)$$

где $\Delta c^* = c^* - c_0^*$; $\Delta T = T - T_0$ - разность концентраций и температур жидкости в состоянии движения и равновесия;

\vec{g} - вектор ускорения свободного падения ($\vec{g} = -\overline{\kappa g}$);

\vec{k} - вертикальный орт по оси (z).

Электроконвекция вызывается кулоновскими силами:

$$\vec{f}_e = \rho E \quad (4.23)$$

где ρ - плотность электрических зарядов;

$$\rho = -\frac{\varepsilon}{\sigma^2} \nabla \vec{\sigma}_j \quad (4.24)$$

Для термически неоднородной среды, какой являются растворы электролитов в процессе электролиза,

$$\nabla \sigma = \sigma \left(\frac{\nabla c^*}{c} + \beta \sigma \nabla T \right), \quad (4.25)$$

где $\beta \sigma = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{d\sigma}{dT}$ - температурный коэффициент электропроводности.

По аналогии с гравитационной конвекцией будем различать электроконцентрационную (\vec{f}_3) и электротермическую (\vec{f}_4) конвекции:

$$\vec{f}_e = \vec{f}_3 + \vec{f}_4;$$

$$\vec{f}_3 = -\varepsilon \vec{E} (\vec{E} \nabla \ln c^*) \quad (4.26)$$

$$\vec{f}_4 = -\varepsilon \beta \sigma \vec{E} (\vec{E} \nabla T) \quad (4.27)$$

Совокупность уравнений (4.17), (4.18) и (4.19) вместе с формулами для сил

(4.22), (4.26) и (4.27) представляют собой полную систему из 4-х уравнений с 4-мя неизвестными \vec{V}, P, C^*, T .

Рассмотрим граничные условия для указанных функций. Скорость на всех твердых неподвижных поверхностях (r_1) исчезает (из-за условия прилипания).

$$\vec{V}|_{r_1} = 0$$

Если через отдельные участки границы (Γ_2) подводится или отводится жидкость, то скорость на них должна быть известна. $\vec{V}|_{r_2} = V_0$

Для концентрации C и температуры T строгая математическая постановка задачи требует задания либо значений этих функций вдоль всей границы области (граничные условия 1-го рода), либо их градиентов (условия 2-го рода), либо на одних участках должны быть заданы значения функций, на других - их градиенты. Могут быть и условия более сложного типа, однако практически невозможно задать сколь-нибудь строго ни одно из этих условий, поэтому обычно заданными на основе измерений следует считать концентрацию и температуру раствора на входе ($C_{вх}, T_{вх}$) и выходе ($C_{вых}, T_{вых}$) из рабочей ячейки, через которые в конкретных задачах можно выразить и другие граничные условия.

Путем введения соответствующих масштабных величин, в частности - специального вида, для операторов дифференцирования «набла»

$(\nabla \equiv \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + K \frac{\partial}{\partial t})$ по координатам и времени $(\frac{\partial}{\partial t})$, полученная система при-

водится к безразмерному виду. При этом выявлены следующие основные критерии подобия процесса электроосаждения:

$$R_e = \frac{V_0 l}{\nu}; \quad P_e^* = \frac{V_0 l}{D^*}; \quad P_e = \frac{V_0 l}{a}; \quad J_0 = \frac{j_k^2 l^2}{\sigma_k c_p \lambda a \nabla T_0} \quad (4.28)$$

Первые 3 критерия (4.28) - это критерий Рейнольдса и Пекле для процессов диффузии и теплопроводности, последний («Джо» - J_0) - характеризует роль Джоулева нагрева по сравнению с притоком тепла за счет теплопроводности.

Другая группа критериев характеризует интенсивность конвекций:

$$\Pi_1 = g \beta_c \Delta c_0^* l^2 / \nu W_0; \quad \Pi_2 = g \beta_T \Delta T_0 l^2 / \nu W_0; \quad \Pi_3 = \varepsilon E_k^2 l / \gamma W_0; \quad \Pi_4 = \varepsilon E_k^2 \beta \sigma \Delta T_0 l / \gamma W_0 / \quad (4.29)$$

Критерии $П_1$ и $П_2$ характеризуют интенсивность естественной конвекции, обусловленной неоднородностями по концентрации и температуре соответственно; $П_3$ и $П_4$ - то же самое электроконвекции, обусловленной «чисто кулоновскими» силами и таковыми за счет термических неоднородностей соответственно. Конвективные силы сравниваются с гидродинамическими (V_0 - в знаменателе).

Анализ системы уравнений основывается на оценках характерных толщин гидродинамического l_v , концентрационного l_c и температурного l_T слоев. Можно показать, что практически всегда имеет место следующее неравенство:

$$l_c < l_T < l_v$$

ввиду чего C , T и V линейно меняются по толщине. Для оценки пограничных слоев необходимо предварительно оценить вклад отдельных членов в общей системе уравнений. На основе такого типа оценок установлено, что в первом приближении джоулев нагрев в условиях термостатирования вообще-то несущественен, однако при больших плотностях тока его роль может оказаться значительной.

Оценки для сил показали, что концентрационные и термические эффекты могут быть конкурирующими. Что касается сил естественной и электроконвекции, то первые примерно на один порядок выше последних, однако это не так уж много для того, чтобы окончательно пренебречь электроконвективными явлениями. В целом можно сказать, что конвективные явления должны играть существенную роль в условиях отсутствия вынужденного движения жидкости, либо неразвитого ламинарного движения; в этих случаях им следует уделять должное внимание.

На основе детального анализа всей совокупности уравнений процесса электроосаждения установлено, что, несмотря на усложняющие условия, с достаточной точностью получаются известные соотношения между толщинами пограничных слоев:

$$l_v \approx \frac{1}{\sqrt{R_e}}; \quad l_c \approx \frac{1}{\sqrt[3]{P_r^*} \sqrt{R_e}}; \quad l_t \approx \frac{1}{\sqrt[3]{P_r} \sqrt{R_e}}, \quad (4.30)$$

где $P_r = \frac{V}{a}$; $P_r^* = \frac{V}{D^*}$.

Эти формулы послужили основой дальнейших расчетов электролитических ячеек, в частности, для нахождения распределения концентрации C в межэлектродном промежутке, следовательно, по формулам (4.14), (4.15) и для определения интенсивности процесса массопереноса.

4.2 Разработка моделей устройств для вневанного хромирования внутренних поверхностей деталей.

4.2.1. Распределение электрического поля в электролитической ячейке.

Разработка технологического процесса и средств технологического оснащения гальванического хромирования внутренних поверхностей деталей машин, например, гильз двигателей, связана с научно обоснованным выбором корректной методики исследования и созданием электролитических ячеек для электролитического хромирования зеркала гильз. Решение этой задачи обуславливается тем, что гальваническое хромирование, являясь относительно малопродуктивным процессом, накладывает дополнительные ограничения, которые следует учитывать при выборе методики исследования, расчета и проектирования экспериментальных и производственных ячеек и установок.

Прежде всего, речь идет о разработке систем с интенсивным электрохимическим массообменом и высокими скоростями потоков массы, тепла и количества движения с учетом различного рода концентрационных ограничений, поверхностного и объемного тепловыделения и ряда других факторов, влияющих на кинетику процесса.

Ячейки для вневанного осаждения металла, в частности хрома, находят все более широкое практическое применение. Для таких систем наиболее характерен эмпирический подход к схеме сложного теоретического обоснования их основных параметров. В этой связи представляется важным изучение распределения электрического потенциала в межэлектродном промежутке элек-

тролитической ячейки, позволяющего выявить особенности межфазного и внутрифазного массообмена.

Кроме того, закономерности пространственного распределения потенциала позволяют определить обобщающую зависимость - вольтамперную характеристику (ВАХ) электрохимической системы, которая, в свою очередь, дает непосредственную возможность расчета процесса массопереноса.

На первом этапе данной работы ставится задача теоретического определения указанных выше характеристик с целью проникновения в физическую сущность происходящих явлений, с одной стороны, и создания предпосылок для постановки новых экспериментов, которые позволяли бы выявить наиболее оптимальные условия массообмена, с другой.

Турбулентные режимы течения раствора оказывают, прежде всего, интенсифицирующее действие на электродные процессы и вызывают изменение характеристик электролитических покрытий.

В реальных условиях электрохимическая система представляет собой ячейку, основу которой составляют коаксиально расположенные цилиндры-электроды, между которыми циркулирует рабочий раствор электролита. Известно, что основным методом турбулентной гидродинамики является метод пограничного слоя (ПС). С некоторыми ограничениями этот метод применяется для решения задач электрохимического массообмена [68].

Рассмотрим коаксиальную цилиндрическую систему электродов, один из которых является катодом (рис. 4.6). Применительно к электроосаждению металлопокрытий наиболее общей моделью течения раствора представляется трехслойная. В этой модели вся область течения электролита условно делится на три зоны: пограничные слои у поверхности электродов и зона между этими слоями т.е. область полностью развитого течения.

Переменные величины будем считать зависящими лишь от радиальной координаты r , что равносильно их усреднению по азимутальной координате φ .

Математически задача состоит в раскрытии функциональной структуры зависимостей $j(r, Re...)$, $I(U, Re)$,

где $j(r, Re)$ - распределение потенциалов;

I - полный ток; $U = \varphi_3 - \varphi_0$;

U - напряжение между электродами, а многоточие означает "прочие параметры".

Для стационарных условий, когда $\partial L / \partial t = 0$, поставленная задача решается относительно несложно на основе трех уравнений электродинамики:

где $\nabla \vec{j} = 0$, $\vec{j} = \sigma \vec{E}$, $\vec{E} = -\nabla \varphi$, выражающих собой неразрывность плотности тока \vec{j} , закон Ома в дифференциальной форме и потенциал электрического поля напряженностью \vec{E} . В случае распределения потенциала в электролитической ячейке в цилиндрической системе координат эти уравнения приводят к равенству:

$$\frac{d\varphi}{dr} = \frac{j_0 r_0}{\sigma(r)r} \quad (4.31)$$

где j_0 – плотность тока на поверхности катода.

$j_0 r_0$ - удельная электропроводность подаваемого в ячейку электролита.

Интегрирование уравнения (4.31) не представляет принципиальных трудностей, если известно распределение проводимости $\sigma(r_0)$ в отсутствии фона, т.е. побочных электрохимических эффектов. Можно считать, что σ меняется в пределах пограничных слоев применительно к рассматриваемой модели, в то время как в ядре течения можно принять: $\sigma_r = \sigma = const$.

С учетом вышеуказанных допущений, интегрирование (4.31) дает:

$$\begin{aligned} \varphi_0 &= j_0 r_0 \int_{r_0}^r \frac{dr}{\sigma_1(r)r}; & r_0 \leq r \leq r_1; \\ \varphi_1 &= j_0 r_0 \int_{r_0}^r \frac{dr}{\sigma_2(r)r}; & r_1 \leq r \leq r_2; \\ \varphi_2 &= j_0 r_0 \int_{r_0}^r \frac{dr}{\sigma_3(r)r}; & r_2 \leq r \leq R \end{aligned} \quad (4.32)$$

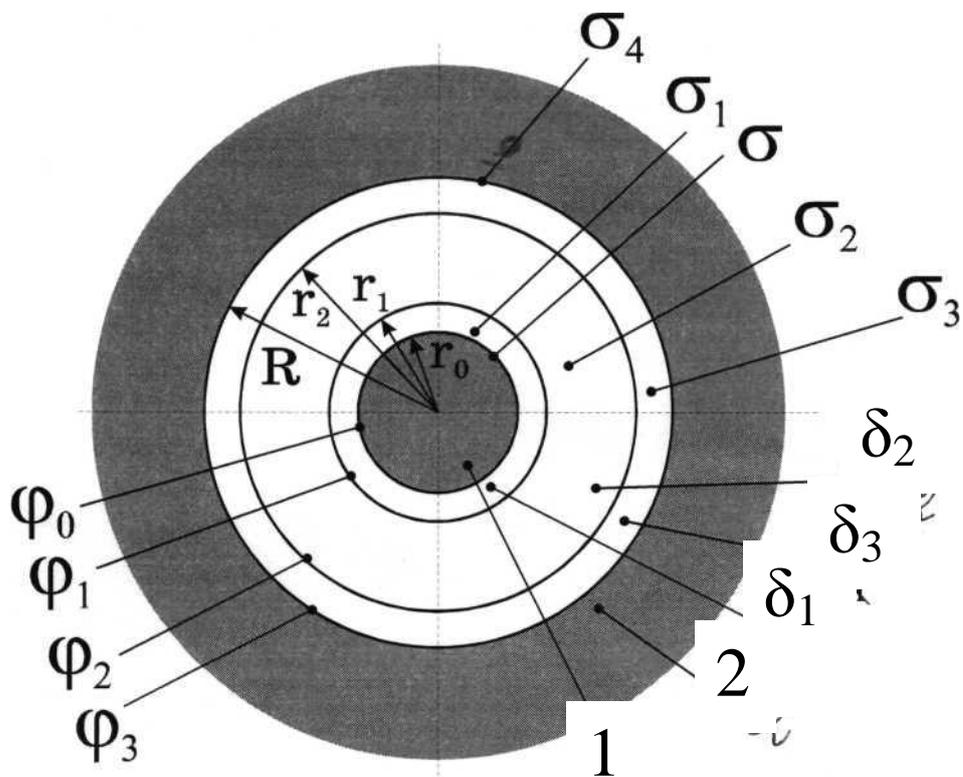


Рис .4.6. Гидродинамическая модель электрохимической системы

1 - внутренний цилиндрический электрод;

2- внешний цилиндрический электрод;

δ_1 - слой у пограничный поверхности внутреннего электрода ($\delta_1 = r_1 - r_0$)

δ_2 – ядро течения ($\delta_2 = r_2 - r_1$);

δ_3 – пограничный слой поверхности электрода ($\delta_3 = R - r_2$);

$\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ - потенциалы соответствующих границ; $\sigma_0, \sigma_2, \sigma_4$ - удельные электропроводимости у поверхности внутреннего электрода, в ядре течения и у поверхности внешнего электрода соответственно;

$\sigma_{1(r)}, \sigma_{2(r)}, \sigma_{3(r)}$ = удельные проводимости по толщинам слоев;

r – радиальная координата цилиндрической системы координат ($r_0 < r < R$)

Заметим, что отсутствие в (4.32) знаков строгих неравенств для r означает непрерывность потенциала по всему межэлектродному зазору.

При принятии предположения $\sigma_2 = const$, аппроксимация $\sigma_1(r)$ и $\sigma_3(r)$ функциями выше первой степени по r , очевидно, было бы превышением точности этого предположения. Поэтому в первом приближении примем:

$$\begin{aligned}
 \sigma_1 &= \sigma_0 + \beta_1(r - r_0); & \beta_1 &\equiv \frac{\sigma_2 - \sigma_0}{\sigma_1}; \\
 \sigma_2 &= \sigma = const; & \beta_2 &\equiv 0; \\
 \sigma_3 &= \sigma_2 + \beta_3(r - r_2); & \beta_3 &\equiv \frac{\sigma_2 - \sigma_4}{\sigma_3}
 \end{aligned} \tag{4.33}$$

Выбор коэффициентов β обеспечивает условие непрерывного изменения проводимости. Подстановка (4.33) в (4.32) приводит к следующему распределению потенциала:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \varphi_0 + \frac{j_0 r_0}{\sigma_0 - \beta_1 r_0} \ln \frac{r \sigma_0}{r_0 [\sigma_0 + \beta_1(r - r_0)]}; & r_0 < r < r_1 \\ \varphi_1 + \frac{j_0 r_0}{\sigma_0} \ln \frac{r_2}{r_1}; & r_1 < r < r_2 \\ \varphi_2 + \frac{j_0 r_0}{\sigma_2 - \beta_3 r_2} \ln \frac{r \sigma_2}{r_2 [\sigma_2 + \beta_3(r - r_2)]}; & r_2 < r < R \end{cases} \tag{4.34}$$

Видно, что даже в линейном приближении для $\sigma(r)$ зависимость $\varphi(r)$ достаточно сложная. Зависимость же потенциала от R_e содержится в неявном виде через параметры $r_1, r_2, \beta_1, \beta_3$, зависящие от толщины пограничных слоев δ_1 , и δ_3 , которые, как известно, малы по сравнению с другими характерными размерами задачи, в частности r_0, σ_2, R . Это обстоятельство неявно было использовано при линейной аппроксимации $\sigma_1(r), \sigma_3(r)$, т.к., очевидно, только малость

величин и могут служить математическим оправданием таких аппроксимаций.

Анализ выражений (4.34) предполагает знание указанных в них параметров. Толщины пограничных гидродинамических и диффузионных слоев могут приближенно быть оценены на основе теории пограничного слоя [69] и конвективной диффузии [68].

Напряжения на слоях находим, полагая в формулах (4.34) $r=r_1$, $r \neq R$ соответственно:

$$U_1 = \varphi(r_1) - \varphi_0 = \frac{j_0 r_0}{\sigma_0 - \beta_1 r_0} \ln \frac{r_3 \sigma_0}{r_0 \sigma_2}; \quad (4.35)$$

$$U_2 = \varphi(r_2) - \varphi_1 = \frac{j_0 r_0}{\sigma_2} \ln \frac{r_2}{r_1}; \quad (4.36)$$

$$U_3 = \varphi(R) - \varphi_2 = \frac{j_0 r_0}{\sigma_2 + \beta_3 r_2} \ln \frac{R \sigma_2}{r_2 \sigma_4}; \quad (4.37)$$

Формулы (4.35)...(4.37) могут служить основной для экспериментального определения σ_0 и σ_4 .

4.2.2 Вольтамперная характеристика (ВАХ) ячейки

Сложив выражения (4.35) ... (4.37), находим вольтамперную характеристику:

$$\Omega \equiv \frac{U}{I_c} = \frac{1}{2\pi \cdot j_0 l r_0} \left(\ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{\sigma_2}{\sigma_2 + \beta_3 r_2} \ln \frac{\sigma_2 R}{\sigma_4 r_2} + \frac{\sigma_2}{\sigma_0 - \beta_1 r_0} \ln \frac{r_1 \sigma_0}{r_0 \sigma_2} \right); \quad (4.38)$$

где Ω - полное сопротивление ячейки;

$I_c = 2\pi l j_0 r_0$ - полный ток, протекающий через ячейку;

l - длина рабочей области катода.

Формула (4.38) выражает характеристику процесса электроосаждения с учетом гидродинамики потока посредством толщин пограничных слоев.

Приняв во внимание соотношения для толщин пограничных слоев [69]

$$\frac{\delta_1}{r_0} = Re^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{r^*}{r_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.39)$$

$$\text{и обозначив: } \frac{\sigma_1}{r_0} \equiv S; \quad \frac{\sigma_3}{R} = KS; \quad \frac{\sigma_0}{\sigma_2} \equiv \lambda; \quad \frac{\sigma_4}{\sigma_2} \equiv \mu \quad (4.40)$$

$$\frac{2\pi \cdot l \sigma_2 U}{\left(\ln \frac{R}{r_0}\right) I} = \ln \frac{R}{r_0} AS + BS^2 \quad (4.41)$$

где $K \approx l$ - коэффициент пропорциональности;

получаем значения параметров A и B :

$$A \equiv \frac{(1-K)(1-\lambda)(1-\mu) - k(1-\lambda) \ln \mu - (1-\mu) \ln \lambda}{(1-\mu)(1-\lambda) \ln \frac{R}{r_0}}; \quad B \equiv \frac{K^2(1-\lambda) - 1 + \mu}{(1-\mu)(1-\lambda) \ln \frac{R}{r_0}} \quad (4.42)$$

Положив для простоты $k=l$, находим:

$$A = \frac{(\lambda-1) \ln \mu + (\mu-1) \ln \lambda}{(1-\mu)(1-\lambda) \ln \frac{R}{r_0}}; \quad B \equiv \frac{\mu - \lambda}{(1-\mu)(1-\lambda) \ln \frac{R}{r_0}} \quad (4.42a)$$

Если $\mu = \lambda$, т.е. $\sigma_0 = \sigma_4$, то $B=0$ и квадратичная поправка в (4.41) исчезает.

Следовательно, эта поправка связана с асимметрией в электрохимических процессах у электродов.

Если $\sigma_0 \neq \sigma_4$, что соответствует реальным процессам, то, тем не менее, квадратичный член по S является членом второго порядка малости по сравнению с линейным, поэтому для анализа вольтамперной характеристики электрохимической ячейки на первых порах можно ограничиться линейным приближением по S . Таким образом, полное сопротивление электролита в межэлектродном зазоре ячейки растет с ростом S , т.е. толщины пограничных слоев. Следовательно, с ростом R_e для фиксированного напряжения увеличивается ток, т.е. интенсивность массопереноса.

С учетом (4.39) и (4.40), "отклонение" от закона Ома, связанное с гидродинамическими явлениями, может быть охарактеризовано (в относительных единицах) величиной:

$$\Omega_1 \equiv SA(\text{Pr}^*)^{\frac{1}{3}} Re^{-\frac{1}{2}} \quad (4.43)$$

Пологая $\lambda = \mu$, можно показать, что $A(l)$ монотонно убывает со значения

$$RS \ln \frac{R}{r_0} \text{ при } \lambda \approx 0,1 \text{ до } rS \ln \frac{R}{r_0} \text{ при } \lambda \rightarrow 1, \text{ т.е. чем меньше удельная электропро-}$$

водность раствора у электродов по сравнению с таковой в ядре течения, тем больше A и тем чувствительнее процесс электроосаждения к гидродинамике. С другой стороны, малость l означает увеличенную скорость электрохимических реакций и повышенную силу тока. Поэтому можно сделать вывод о том, что в подобных случаях гидродинамические эффекты должны быть осуществимыми. Так как, согласно закону Фарадея, имеется прямая пропорциональность между током и массой веществ, выделившихся на электродах, закономерности процесса массопереноса такие же, как и для ВАХ ячейки, в частности, поток массы, прореагировавшей за единицу времени с электродом, с точностью до некоторого множителя должен подчиняться зависимости (4.41), которая может быть экспериментально проверена, для чего ее целесообразно представить в виде:

$$\left(\frac{2\pi \cdot l \sigma_2 U}{I \ln \frac{R}{r_0}} - 1 \right) Re^{-\frac{1}{2}} = const \quad (4.44)$$

где квадратный член в первом приближении опущен. Константа в правой части (4.44) - величина, зависящая от свойств среды. Экспериментальная проверка данного соотношения показала, что оно правильно отражает основные физические предпосылки полученных теоретических результатов. Из графика (рис. 4.7) видно, что сила тока возрастает с ростом числа Re , асимптотически приближаясь к предельному значению, когда все пространство занято свежим раствором. При $Re \rightarrow \infty$ имеет место "чистый" закон Ома. Кроме того, очевидно, что зависимость (4.44) закономерна, начиная с некоторого $Re > Re_{\text{крит}}$ (когда возникает турбулентность).

Экспериментальная проверка соотношения (4.44) проводилась Ю. Н. Петровым, Н. П. Коваль и др. [39] в хромовом электролите состава: CrO_3 - 450 г/л; H_2SO_4 - 4.5 г/л. Температура электролита изменялась от 25 до 52 °С. В работе изучалось влияние плотности катодного тока и температуры электролита на выход хрома по току, скорость осаждения покрытий и их микротвердость.

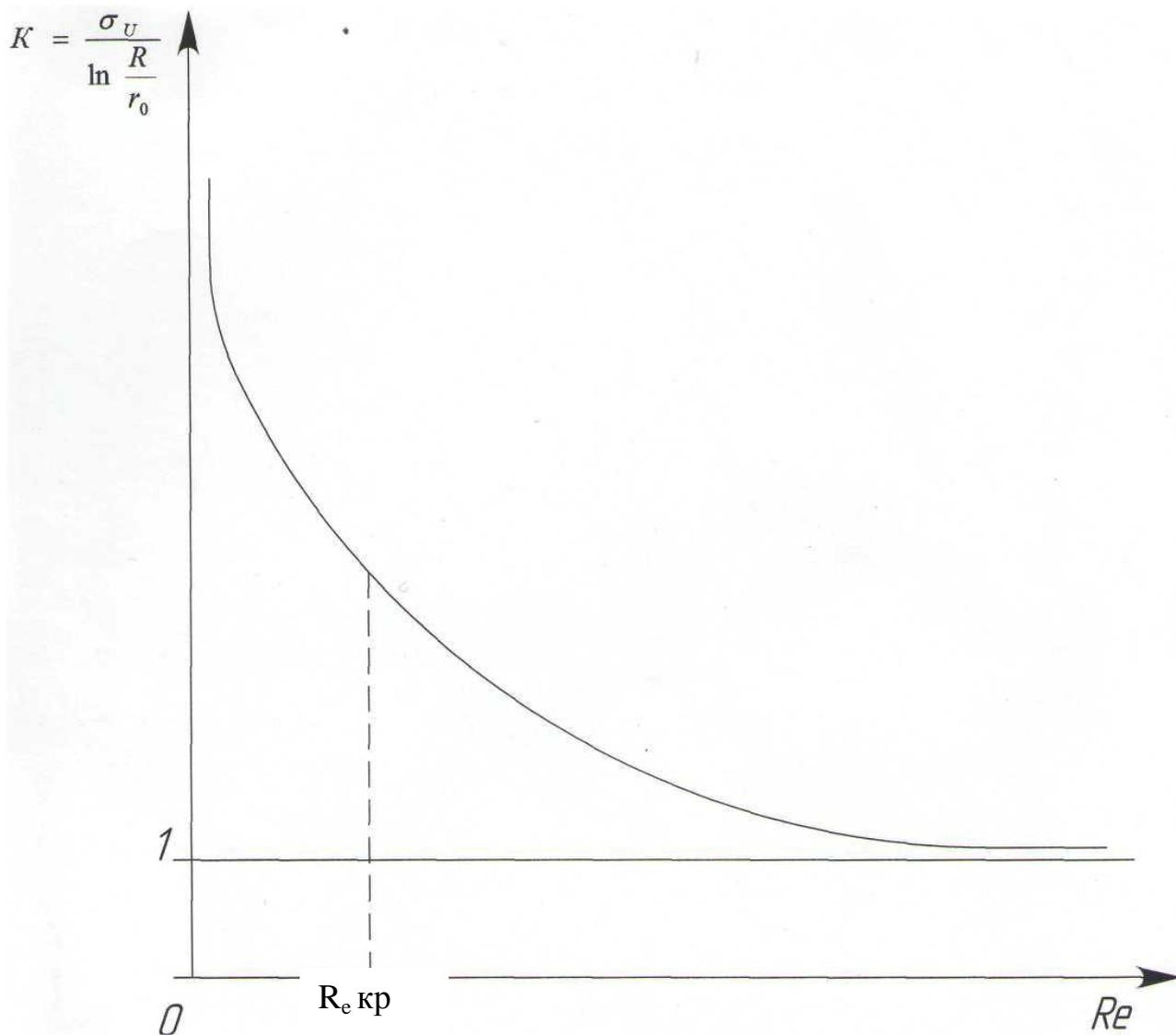


Рис. 4.7 Графическое изображение зависимости (4.44)

$I(r, Re)$ - полный ток через ячейку; Re - число Рейнольдса;
 U - напряжение между электродами;
 r_0, R - радиусы внутреннего и внешнего цилиндра соответственно;
 σ - удельная проводимость слоя электролита.

Осаждение хромовых покрытий проводилось в проточном электролите при межэлектродном расстоянии 2 мм и скорости потока электролита 4 м/с.

Исследования показали, что при выбранных условиях оказалось возможным вести процесс электроосаждения качественного хрома при плотности катодного тока до 2000 А/дм^2 , тогда как при обычном ванном хромировании, где отсутствует проток электролита, максимальная плотность тока едва может достичь 150 А/дм^2 , а качество покрытий не отвечает минимальным техническим требованиям.

Это свидетельствует о том, что процесс электролиза в узком канале, где скорость электролита составляет 4 м/с, а число Рейнольдса Re значительно больше $Re_{кр}$, указанного на рис. 4.7, возможно вести при значительно более высокой силе (плотности) тока по сравнению с неподвижным электролитом.

Следовательно, полное электрическое сопротивление электролита в межэлектродном зазоре ячейки уменьшается с уменьшением толщины пограничных слоев на электродах, связанная с ростом Re для фиксированного напряжения. Таким образом, физическая предпосылка полученных теоретических результатов расчетов получила полное экспериментальное подтверждение.

Теоретический расчёт процесса массопереноса при электролитической обработке металлических поверхностей сводится главным образом к выявлению распределения концентрации раствора в межэлектродном пространстве. Это распределение описывается уравнениями конвективной диффузии, решения которых наталкиваются на известные трудности. Поэтому приходится прибегать к тем или иным приближениям, требующим экспериментальной проверки и соответствующей корректировки. В частности, нами был рассмотрен вопрос о поперечном распределении электрического потенциала и вольт-амперной характеристики (ВАХ) в цилиндрическом зазоре ячейки для хромирования гильз двигателей внутреннего сгорания (ДВС) в проточном электролите. При этом была принята трёхслойная модель одномерного (продольного) течения жидкости (рис.4.8).

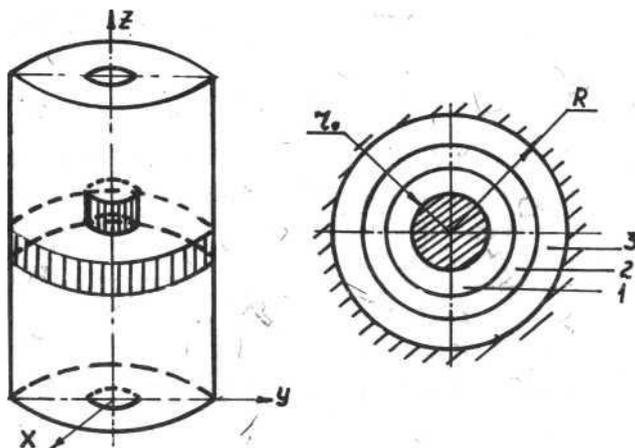


Рис. 4.8 Схема расположения цилиндрических электродов: r_0 - радиус внутреннего электрода (анода); R - радиус наружного электрода (катода); 1,3 - пограничные слои электролита; 2 - ядро потока.

Движение раствора электролита принимали турбулентным, поэтому область течения была разбита на 3 части: ядро 2, в котором движение турбулентное, и два пограничных слоя (ПС) 1 и 3, непосредственно прилегающих к электродам (рис. 4.8). При этом в рамках теории пограничного слоя были выявлены особенности влияния гидродинамики на ВАХ, которые можно применить к расчёту массопереноса. Малость толщины ПС без ущерба для точности позволила считать поперечное распределение концентрации по всей толщине зазора линейным. Зависимостью плотности тока, напряженности поля и концентрации от продольной координаты Z на первом этапе пренебрегали. Однако опыт показывает, что по направлению течения жидкости толщина электроосаждаемого покрытия уменьшается, что свидетельствует об уменьшении концентрации вдоль канала. Поэтому в данном случае рассматривается зависимость распределения концентрации электроосаждаемой компоненты электролита от координаты Z , что позволит уточнить форму анода для повышения равномерности покрытия.

Решим поставленную задачу, составив баланс потоков масс, обусловленный конвекцией, диффузией и электрическим полем, для замкнутого объема V , ограниченного некоторой поверхностью S [70]:

$$\Phi_s ds = \Phi \vec{i}_z dS, \quad (4.45)$$

$$\text{где } \vec{i}_1 = \gamma c \vec{V}, \quad \vec{i}_z = -\gamma D \nabla c + \gamma c b \vec{f} \quad (4.46)$$

Так как речь идёт о движении заряженных частиц, то $\vec{f} = q \vec{E}$, где.

q - заряд частицы, \vec{E} - напряжённость электрического поля. Следовательно, коэффициент подвижности

$$b = \frac{u}{f} = \frac{u}{qE} = \frac{k}{q}, \quad (4.47)$$

где u - скорость частицы, k - её подвижность.

С учётом сказанного

$$\vec{i}_2 = -\gamma D \nabla c + \gamma c k \vec{E} \quad (4.48)$$

Численные оценки показывают, что даже при незначительных напряжённостях внешнего поля E миграционный ток намного превышает диффузионный, поэтому в дальнейшем первым слагаемым в выражении (4.48) пренебрегаем. Подставив в уравнение (4.45) выражения (4.46) и (4.48), получим

$$\Phi_s \gamma c \vec{V} d\vec{s} = \Phi \gamma c k \vec{E} dS \quad (4.49)$$

Выберем в качестве объема интегрирования цилиндрическое кольцо, отсекаемое от цилиндров двумя поперечными плоскостями, отстоящими друг от друга на некотором расстоянии Δz (рис. 4.8). Рассматриваемое кольцо ограничено поверхностью $S = S_1 + S_2 + \Delta S_0 + \Delta S$, где $S_1 = S_2$ - основания кольца, $\Delta S_0, \Delta S$ - боковые поверхности внутренняя и внешняя соответственно. Полагая плотность раствора электролита $\gamma = \text{const}$ и заметив, что на ΔS_0 и ΔS скорость движения в силу условия прилипания обращается в нуль, а также пренебрегая аксиальной составляющей поля, получим:

$$\int_{S_1=S_2} \Delta c V dS = - \int_{\Delta S} c k E_n dS + \int_{\Delta S} c k E_n dS$$

Так как на аноде интересующее нас вещество не выделяется, то во втором инте-

гале справа $c=0$. Кроме того, вдоль электрода подвижность k и нормальная составляющая E_n постоянны. Следовательно,

$$\int_{S_1=S_2} \Delta c V dS = -k E_n \int_{\Delta S} c dS. \quad (4.50)$$

где
$$\Delta c = c_2 - c_1 = c(r, z + \Delta z) - c(r, z) \quad (4.51)$$

Соотношение (4.50) выражает простой физический факт: в стационарных условиях убыль массы компоненты вещества с концентрацией c в рассматриваемом кольцевом зазоре равна количеству вещества, осаждающегося на катоде за счёт электролиза. Нетрудно заметить, что по существу выражение (4.50) представляет собой первый закон Фарадея.

Из-под интеграла слева можно вынести усредненное по сечению канала значение продольного приращения концентрации. При этом оставшийся интеграл представляет собой секундный расход жидкости через ячейку:

$$Q = \int_{S_1=S_2} v dS$$

Интеграл справа будет равным:

$$\int_{\Delta S} c dS = 2\pi R \int_z^{z+\Delta z} c dZ \cong 2\pi R c(R, z) \Delta z, \quad (4.52)$$

где R - радиус наружного цилиндра (рис. 4.8). Приближённое равенство (4.52) тем точнее, чем меньше толщина кольца Δz . С учётом вышеизложенного получим:

$$Q \Delta \bar{c} \cong -2\pi R k E_n c(R, z) \Delta z \quad (4.53)$$

В равенстве (4.53) слева \bar{c} - среднее значение концентрации по сечению канала. Справа в (4.53) фигурирует значение концентрации на внутренней поверхности наружного электрода $/r=R/$. Однако в приближении $E_n \gg E_z$ силу непрерывности плотности тока $/d_{jiv}=0/$ имеет место соотношение $r_{jr} = \text{const}$, что вблизи поверх-

ности электрода равносильно равенству: $rE(r)c(r,z)=\text{const}=E_n c(R,z)$.

Последнее обстоятельство позволяет выбрать значение $r=r^*$, при котором концентрация равна средней, то есть:

$$RE_n c(R,z) \equiv r^* E^* \bar{c}, \quad (4.54)$$

Подстановка соотношения (4.54) в уравнение (4.53) и переход к пределу при $\Delta z \rightarrow 0$ приводят к дифференциальному уравнению для искомой средней концентрации \bar{c} : $Q(d\bar{c}/dz) = -2\pi r^* E^* k \bar{c}$. Интегрирование этого уравнения даёт закон убывания концентрации вдоль течения в виде экспоненциальной зависимости:

$$\bar{c} = c_{\text{вх}} \exp\left(-\frac{2\pi r^* E^*}{Q} Z\right), \quad (4.55)$$

где $c_{\text{вх}} \equiv \bar{c}_0$ - концентрация электролита у входа в ячейку.

Формула (4.55) не содержит неожиданных результатов. Чем больше напряженность, тем быстрее протекает процесс электроосаждения и, следовательно, меньше концентрация электролита вдоль течения. Также понятно, что расход электролита Q восстанавливает потерю концентрации вниз по течению. Несколько неожиданным оказывается сам экспоненциальный характер зависимости (4.55), который подтверждает предположение о несущественном изменении концентрации раствора при малой высоте деталей. Однако для длинных деталей спад концентрации велик и вопрос о равномерности толщины электролитического покрытия требует практического решения. Для количественных оценок необходимо знать значение произведения r^*E^* . Если считать, как принято, раствор электронейтральным, то для цилиндрического зазора произведение rE оказывается постоянным:

$$rE = U \int \ln(R/r_0)$$

где U - разность потенциалов между электродами. Однако вблизи поверхностей

электродов (в пределах ПС) это положение носит приближенный характер. Поэтому в рассматриваемое равенство следует внести некоторый поправочный множитель $\alpha \sim 1$: $r^* E^* = \alpha U \int \ln(R/r_0)$ Тогда формула (4.55) примет вид:

$$\bar{c} = c_{\text{вх}} \exp\left(-\frac{2\pi\alpha k U}{Q \ln(R/r_0)} Z\right), \quad (4.56)$$

Оценим уменьшение концентрации на выходе из ячейки по сравнению со значением на входе. Приняв $\alpha \sim 1$; $k = 10^{-7}$ м²/В с; $U \sim 10$ В; $Q \sim 10^{-4}$ м³/с; $R/r_0 \sim 1,5$ получим $\bar{c}/c_{\text{вх}} \approx 0,9$. Таким образом, уменьшение концентрации составляет порядка 10%. Соответственно уменьшается толщина электролитического покрытия.

Формула (4.56) показывает, что для достижения равномерных покрытий необходимо увеличить Q , R/r_0 и уменьшить U . Однако предварительно требуется экспериментально проверить формулу (4.56) и уточнить поправочный множитель α . Проще всего это можно осуществить экспериментальным определением коэффициента α : $\alpha = Q \ln(R/r_0) \ln(\bar{c}/c_{\text{вх}}) / 2\pi k U z$. Соотношение (4.56) показывает также, что изменение формы анода, компенсирующее падение концентрации по длине обрабатываемой детали увеличением напряжённости электрического поля, позволит улучшить равномерность покрытий

ГЛАВА 5. Физико-механические и эксплуатационные свойства хромо- вых покрытий и восстановленных деталей машин.

Кристаллическая структура хрома формируется в процессе электроосаждения металла на катоде и зависит от ряда факторов. Можно предполагать, что состав ванны хромирования, а также форма катодного тока влияют на процесс формирования кристаллов, их рост и морфологические детали поверхности.

До настоящего времени в основном изучались такие структурные особенности осадков, как тип кристаллической структуры, величина зерна, распределение фаз. Указанные исследования дают возможность выявить взаимосвязь между механическими свойствами и дислокациями, с одной стороны, а также тонкой структурой, дефектами упаковки, вакансиями и характером электронной связи — с другой.

Для дальнейшего развития представлений о характере структуры хромового осадка необходимы экспериментальные данные, устанавливающие зависимость дислокационной субструктуры от условий роста при электроосаждении хрома на катоде.

Нами изучался процесс образования зародышей и кинетика роста кристаллов хрома в зависимости от плотности катодного тока, а также от коэффициента пульсации выпрямленного тока.

Исследование образования центров кристаллизации и характера роста первоначальных кристаллов электролитического хрома из холодного саморегулирующегося электролита было выполнено на электронном микроскопе УЭМВ-100А.

В качестве раствора для получения электролитического хрома был применен саморегулирующийся холодный электролит. Рабочая температура электролита $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Покрытия получали на пульсирующем токе селенового однофазного выпрямителя (коэффициент пульсации 0,66) и трехфазном выпрямленном (коэффициент пульсации 0,06).

Осаждение хрома проводилось на специальных изготовленных образцах из прозрачного для электронного луча материала. Для приготовления таких катодов использовался формвар, растворенный в дихлорэтаноле.

Процесс электрокристаллизации из электролитов хромирования включает две фазы: образование кристаллических зародышей и их дальнейший рост. Следовательно, кинетику процесса электрокристаллизации можно охарактеризовать двумя величинами: скоростью образования зародышей и скоростью роста кристаллов.

Электронномикроскопические исследования плотности образования зародышей показывают, что с ростом плотности катодного тока скорость образования зародышей также увеличивается (рис. 5.1, а, б, в).

Конечный размер кристаллов при массовой электрокристаллизации зависит от соотношения скоростей образования зародышей и их последующего роста.

На электронной микрофотографии (рис. 5.2) наблюдается рост сравнительно хорошо ограненных кристаллов при плотностях тока 30—60 А/дм².

Можно предположить, что при этих условиях электролиза скорость образования центров кристаллизации меньше, чем скорость роста и основная масса хрома кристаллизуется на поверхности первоначально возникших зародышей.

С ростом плотности катодного тока скорость возникновения зародышей превышает скорость их роста, образуются новые центры кристаллизации, на которых отлагается основная масса осажденного металла, что приводит к получению мелкокристаллического осадка (рис. 5.3). Ниже описанные результаты рентгеноструктурных исследований показали, что при указанных выше плотностях катодного тока величина блоков мозаики (областей когерентного рассеивания) достигает наибольшего значения и уменьшается с дальнейшим ростом катодной плотности тока.

Известно, что растворение коллоидной катодной пленки из труднорастворимых соединений хрома происходит неравномерно по поверхности катода.

Равномерность распределения гидроокиси нарушается также бурным газовыделением, в результате чего коллоидные гидриды образуют кочующий передвижной слой, блокирующий отдельные участки поверхности, и таким образом играют роль регуляторов образования зародышей и роста кристаллов в сторону измельчения кристаллической структуры осадков.

Необходимо учитывать и формы роста, так как они оказывают существенное влияние на характер образования структуры осадка, количество включений, связь между зернами, а также на совершенство и свойства кристаллов. В связи с этим исследование формы роста и их изменений под влиянием таких факторов, как плотность катодного тока, коэффициент пульсации выпрямленного катодного тока, температура электролита в процессе хромирования представляется весьма актуальным.

В процессе исследования кинетики роста были обнаружены различные формы кристаллов. На рис. 5.2 б и рис. 5.4 а, где электроосаждение хрома производилось при плотности катодного тока в пределах $30 \dots 60 \text{ А/дм}^2$ и при коэффициенте пульсации выпрямленного катодного тока 0,06, форма кристаллов не изменяется во время роста до определенных размеров. При плотности тока 120 А/дм^2 (рис. 5.4 б) наблюдаются выступы, напоминающие зубцы.

Формы кристаллов, представленные на микрофотографии (рис. 5.4 в, г), наблюдались при электролизе с применением выпрямленного катодного тока с коэффициентом пульсации 0,6 от селенового выпрямителя. И в данном случае видно, что при плотности катодного тока 30 А/дм^2 обнаруживаются ограниченные кристаллы (рис. 5.4 в), при повышенных плотностях тока ($D_k=120 \text{ А/дм}^2$) наблюдаются дендритные кристаллы (рис. 5.4 г).

На электронных микрофотографиях видно, что граница кристалла не является ровной, а имеет многочисленные выступы, напоминающие либо дендриды, либо зубцы. Известно, что наличие зубцов приводит к образованию волокнистой структуры.

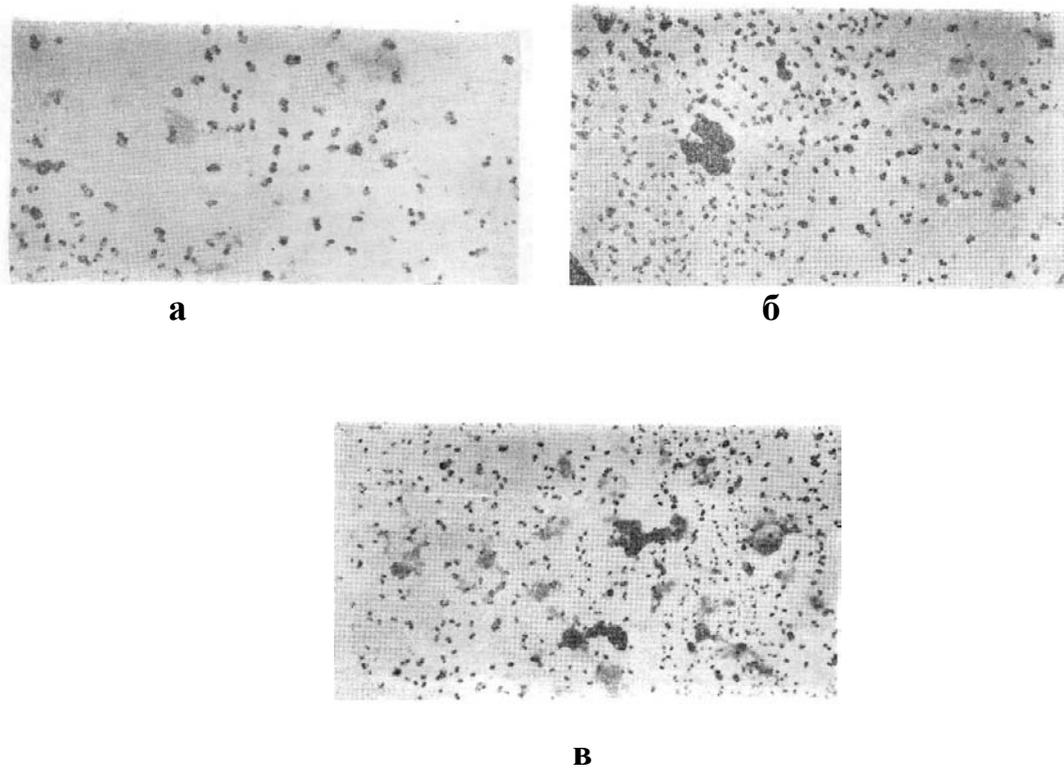


Рис. 5.1 Образование зародышей при электрохимическом осаждении хрома. Коэффициент пульсации выпрямленного тока

$q = 0,06 \times 30000$: а) плотность катодного тока 30 А/дм^2 , б) 60 А/дм^2 , в) 120 А/дм^2

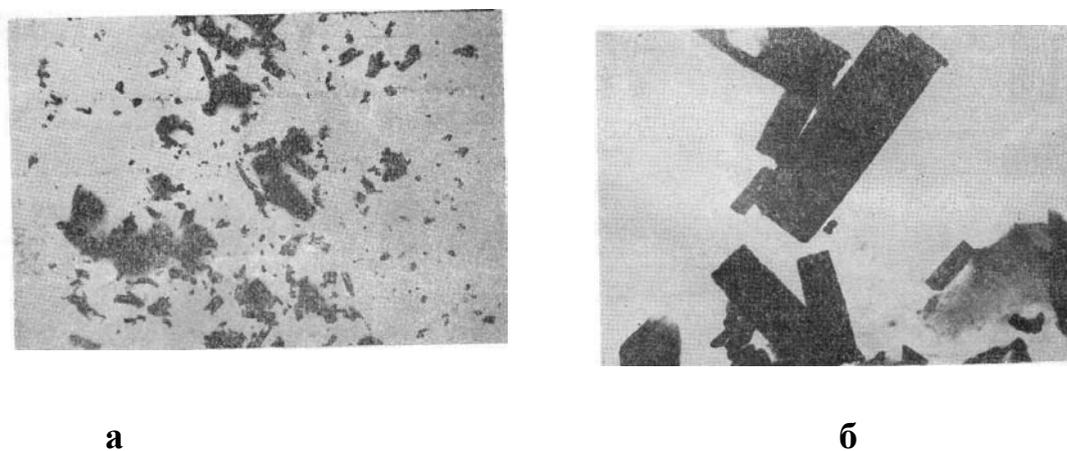


Рис. 5.2 Рост кристаллов хрома при плотностях катодного тока $30 \dots 60 \text{ А/дм}^2$, $q = 0,06$: а) $\times 10000$; б) $\times 18000$.

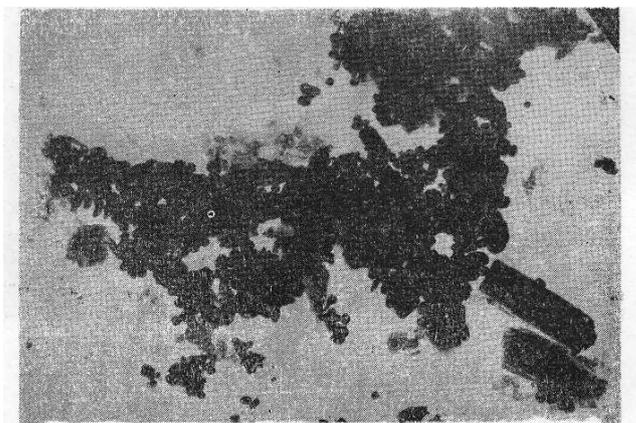


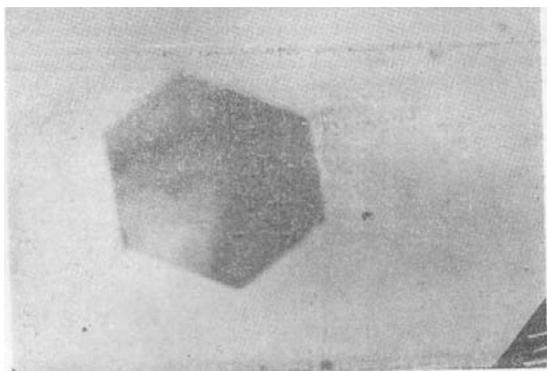
Рис. 5.3. Рост кристаллов хрома при плотности катодного тока 120 A/дм^2 , $q = 0,06 \times 20000$.

Очевидно, образовавшиеся зародыши вытянуты в направлении, перпендикулярном плоскости с наибольшей плотностью упаковки атомов. Следовательно, у зародышей развиты те грани, которые обладают наибольшей поверхностной энергией и становятся энергетически нестабильными. В результате этого кристалл будет деформироваться под действием этих сил таким образом, чтобы уменьшилась площадь грани, обладающей максимальным поверхностным натяжением. Увеличивающаяся при этом в результате возникновения искажения кристаллической решетки внутренняя энергия кристалла компенсируется уменьшением его суммарной поверхностной энергии. Таким образом, образуются изгибы решетки — сферолиты. Следовательно, механизм образования и роста кристаллов хрома при электровосстановлении хромовой кислоты является функцией условий электролиза.

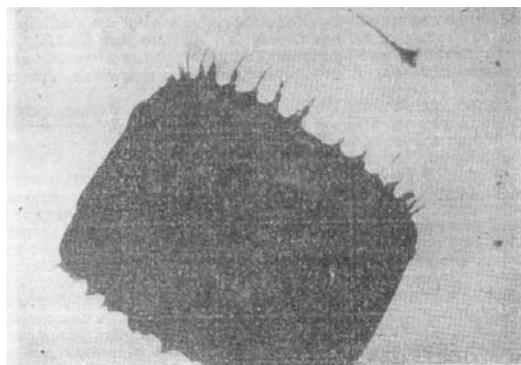
Известно, что в процессе электролиза осаждается металлический хром двух модификаций: с кубической объемно-центрированной решеткой (ОЦК) и гексагональный гидрид с плотно упакованной решеткой (ГПУ). Последний неустойчив и переходит в хром с ОЦК решеткой. Многими авторами установлено, что с понижением температуры электролита в хромовых осадках преобладает модификация гексагонального гидроксида.

Изучение фазового состава электролитического хрома, получен-

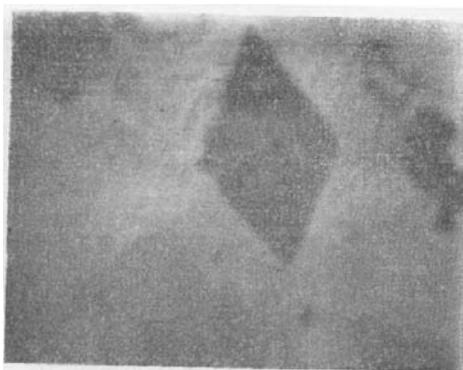
ного их холодного саморегулирующегося электролита при комнатной температуре (20° С), показало наличие гексагонального гидроксида во всем интервале плотностей тока.



а



б



в



г

Рис. 5.4. Формы кристаллов электролитического хрома $\times 180000$

а) плотность катодного тока $D_k = 30 \text{ А/дм}^2$, $q = 0,06$,

б) $D_k = 60 \text{ А/дм}^2$, $q = 0,06$,

в) $D_k = 30 \text{ А/дм}^2$, $q = 0,66$,

г) $D_k = 120 \text{ А/дм}^2$, $q = 0,66$.

Модификация полученных осадков хрома изучалась по рентгенограммам, снятым на установке УРС-60. Изучался фазовый состав хрома в зависимости катодной плотности тока, которая изменялась в пределах $30 \dots 150 \text{ А/дм}^2$ при температуре 20-22°С.

Нашими исследованиями установлено, что при низких плотностях

тока в покрытиях преобладает гексагональный гидрид. С увеличением плотности тока уменьшается количество гексагонального гидрида и при плотности тока свыше 100 А/дм^2 преобладает хром с ОЦК решеткой. При детальном изучении экспериментального материала на всех дебаеграммах обнаружены дополнительные линии, не поддающиеся обычной расшифровке. Вероятно появление этих линий вызвано наличием в осадках хрома кислородсодержащих соединений типа окислов хрома. Этот факт констатируется также в ряде известных работ. С течением времени гексагональный гидрид переходит в хром кубической модификации. Указанные превращения наряду с другими факторами оказывают существенное влияние на физико-механические свойства (снижается микротвердость, износостойкость, наблюдается густая сетка трещин). Эти явления имеют место в хромовых покрытиях, полученных при использовании однофазного выпрямителя с коэффициентом пульсации тока $q=0,66$.

В настоящее время известен перспективный способ высокопроизводительного хромирования с применением холодных электролитов. Однако пониженная (комнатная) температура электролита усугубляет эффект влияния формы тока на свойства хромовых покрытий, что не всегда учитывается. Экспериментально полученные данные о свойствах хромовых покрытий и закономерностях их изменения могут быть рекомендованы производству только лишь с учетом особенностей применяемых форм выпрямленного тока. Большинство физико-механических свойств металлов определяется дефектами структуры. В связи с этим возникла необходимость проведения исследований по влиянию условий электролиза и пульсации тока на субмикроструктуру и микротвердость электролитических хромовых покрытий. В качестве раствора для получения электролитического хрома был применен саморегулирующийся холодный электролит. Рабочая температура электролита поддерживалась в пределах $(20 \pm 1)^\circ \text{ С}$. В качестве источников постоянного тока применялись выпрямители, выполненные по схеме двухполупериодного выпрямителя каждой фазы:

- а) однофазный с коэффициентом пульсации 0,66 (ток сильнопульсирующий);
- б) трехфазный с коэффициентом пульсации тока 0,06 (ток сглаженный).

Электроосаждение хрома производилось на плоские образцы Рентгенограммы снимались на аппарате ДРОН - 1 в кобальтовом излучении. Микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 1 Н.

В результате рентгенографического исследования электролитического хрома, полученного на выпрямленном токе с коэффициентом пульсации 0,66, было установлено, что с ростом катодной плотности тока размер блоков мозаики уменьшался, а микроискажения и плотность дислокации увеличивались (рис. 5.5).

Величина твердости является мерой сопротивления металла пластической деформации. Так как пластическая деформация обусловлена скольжением дислокации [71], твердость металла определяется степенью заблокированности дислокации, существующих в поликристалле до начала пластической деформации. Изменение микротвердости в зависимости от условий электролиза соответствует изменению плотности дислокации.

Изменение величины пульсации выпрямленного тока в сторону ее уменьшения существенно усложняет закономерность: на кривых, изображающих зависимости изменения параметров субмикроструктуры и микротвердости хромовых покрытий от катодной плотности тока при электролизе, появился экстремум значений в области катодных плотностей тока около 60 А/дм^2 (рис. 5.6).

Своеобразное изменение субструктуры и физико-механических свойств электролитического хрома, по всей вероятности, связано с разрядом на катоде ионов водорода, их участием в процессе электрокристаллизации, образованием фаз металлического хрома с различной поверхностной энергией и их взаимодействием. Такое предположение тем более вероятно, что в нашей лаборатории обнаружена своеобразная зависимость содержания водорода в хромовых покрытиях от плотности катодного тока. Оказалось, что и здесь при плотности тока около 60 А/дм^2 покрытия либо наиболее насыщены водородом ($q = 0,66$), либо содержат минимальное количество водорода ($q = 0,06$).

Увеличение перенапряжения выделения водорода с ростом плотности тока

должно способствовать укрупнению блоков мозаики. В то же время увеличение перенапряжения на катоде приводит к образованию большого числа центров кристаллизации, что в значительной степени способствует измельчению субмикроструктуры. Для коэффициента пульсации 0,66 преобладающим фактором, по-видимому, является образование большого числа центров кристаллизации из-за увеличения перенапряжения. Таким образом, и область когерентного рассеивания рентгеновских лучей уменьшается. В процессе перекрывания разрастающихся зародышей в них возникают микроискажения. Как и всякая деформация, микроискажения сопровождаются увеличением числа дислокаций, что и приводит к увеличению плотности дислокации. Изменение микротвердости соответствовало изменению плотности дислокации и микроискажений.

При коэффициенте пульсации 0,06 с увеличением плотности тока до 60 А/дм² размер блоков мозаики увеличивается, а затем уменьшается. Увеличение плотности тока приводило также к аномальным изменениям остальных параметров субмикроструктуры покрытия и его микротвердости: при плотности тока около 60 А/дм² отмечается минимальное значение микроискажений, плотности дислокаций и микротвердости.

Очевидно, что только изменением величины перенапряжения на катоде нельзя объяснить сложный характер изменения дисперсности субмикроструктуры и микротвердости электролитического хрома. Из кристаллохимической теории электрокристаллизации известно, что другой величиной, являющейся функцией условий электролиза и оказывающей влияние на вероятность зародышеобразования, а следовательно, на размер блоков мозаики, является поверхностная энергия кристаллического зародыша. Эта энергия может изменяться за счет адсорбированного свежесаждаемым металлом атомарного водорода. Растворенный в хrome водород понижает поверхностную энергию тем сильнее, чем больше его содержание в единице объема металла.

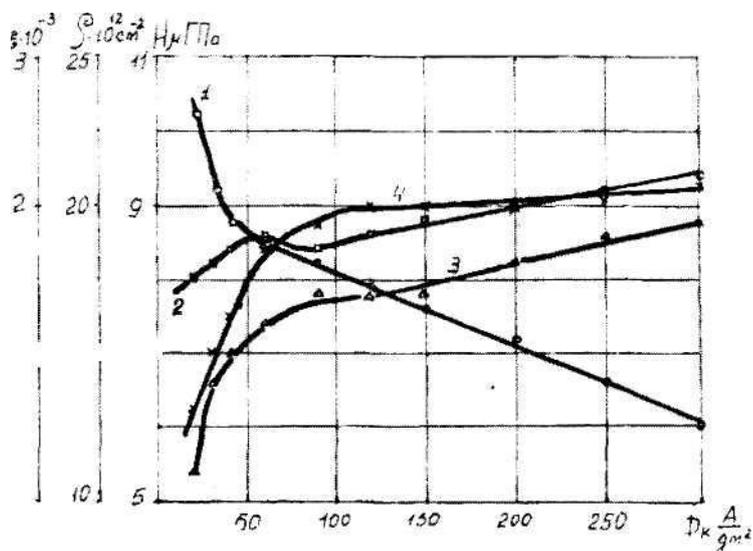


Рис. 5.5. Зависимость размеров блоков мозаики D (1), микроискажений ε (2), плотности дислокаций ρ (3) и микротвердости H_m (4) электролитического хрома от плотности катодного тока D_k с коэффициентом пульсации $q=0,66$.

μ

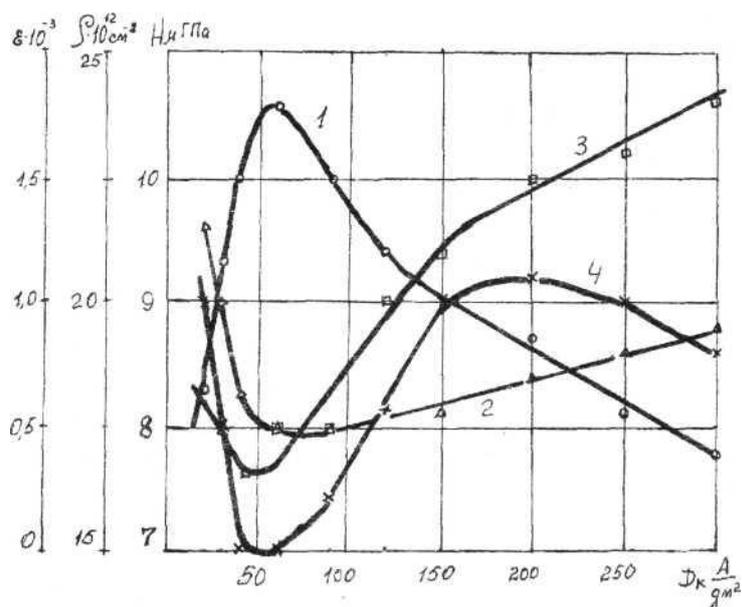


Рис. 5.6. Зависимость размеров блоков мозаики D (1), микроискажений e (2), плотности дислокаций ρ (3) и микротвердости H_μ (4) электролитического хрома от плотности катодного тока D_k с коэффициентом пульсации $k=0,06$.

С увеличением плотности тока до 60 А/дм^2 количество водорода в осадке уменьшается и, вероятно, растет величина поверхностной энергии кристаллов хрома, которая в этом интервале плотностей тока оказывает более существенное влияние на вероятность зародышеобразования в сторону ее снижения, чем перенапряжение на катоде. Поэтому, вероятно, при $D_k = 15 \text{ А/дм}^2$ величина блоков мозаики меньше, чем при $D_k = 60 \text{ А/дм}^2$.

При более высоких плотностях тока (выше 60 А/дм^2) количество растворенного в осадке водорода увеличивается, что, по-видимому, понижает поверхностную энергию. В этих условиях как рост перенапряжения, так и снижение поверхностной энергии в результате роста удельного количества растворенного в покрытии водорода, действуют в направлении измельчения субструктуры - величина блоков мозаики уменьшается.

С этой точки зрения получают удовлетворительное объяснение изменения элементов субструктуры электролитического хрома от катодной плотности тока с коэффициентом пульсации 0,66. В этом случае во всем интервале изменения плотности тока оба фактора, ответственные за дисперсность структуры хрома, оказывают влияние в одном направлении. Причем более интенсивно снижается поверхностная энергия в результате усиленного роста количества водорода в покрытии с увеличением плотности тока до 60 А/дм^2 и, как результат, более резкое диспергирование структуры в этом интервале плотностей тока.

Таким образом, результаты проведенных исследований дают веские основания предположить, что параметры субструктуры и микроискажения электролитического хрома, а, следовательно, и микротвердость как обобщенный параметр физико-механических свойств, в значительной степени коррелируют с величиной перенапряжения выделения водорода и величиной поверхностной энергии кристаллического зародыша, изменяемые величиной пульсации выпрямленного тока.

Широко известно, что в процессе электрохимического осаждения хрома из хромовокислых электролитов на катоде одновременно протекают несколько сопряженных реакций, в том числе разряд хромат-ионов и выделение водорода.

При этом некоторая часть водорода включается в растущие слои металлического хрома. В зависимости от состояния, места локализации и количества водорода в покрытии в значительной степени изменяются физико-механические и химические свойства хромовых осадков, а также стабильность этих свойств в процессе их эксплуатации. В отличие от хрома, полученного пирометаллургическим путем, который кристаллизуется исключительно в металл с ОЦК решеткой, хром, получаемый электролитически, в зависимости от условий осаждения, приобретает различное кристаллическое строение, так или иначе связанное с наличием в нем водорода. Разница в количестве водорода, поглощенного хромовыми покрытиями, полученными при различных температурах и формах тока, может составить несколько порядков. Столь огромная разница в содержании водорода обусловлена различными фазовыми составляющими металлического хрома и их соотношением в покрытии. Известно, что гексагональный гидрид хрома неустойчив и при незначительном нагреве (100°C) быстро превращается в хром с ОЦК решеткой. Имеются данные о том, что в послеэлектролизный период распад гексагонального гидрида сопровождается обильным выделением водорода.

В настоящей работе приводятся данные о количественном содержании водорода в хромовых покрытиях и о факторах, способствующих наименьшему наводороживанию осадков в процессе электроосаждения хрома при комнатной температуре.

Исследованию подвергались хромовые покрытия, полученные в холодном саморегулирующемся электролите. В качестве источников тока применялись однофазный выпрямитель (коэффициент пульсации 0,66) и трехфазный выпрямитель (коэффициент пульсации 0,06). В качестве образцов служили отожженные в вакууме стальные пластины (ст. 3) толщиной 0,3 мм, которые односторонне хромировались на толщину 0,1—0,12 мм.

Количество водорода в хромовых покрытиях определялось методом вакуумной экстракции на установке Морозова, усовершенствованной А. Т. Вагряном, снабженной палладиевым фильтром для разделения водорода от других газообразных фракций.

Результаты опытов подтвердили ранее наблюдаемые явления. Оказалось (рис. 5.7 а), что применение сильно пульсирующего тока (коэффициент пульсации $q=0,66$) способствует получению покрытий, содержание водорода в которых составляет около 190 мл/г Ст (при нагреве до 500°C). Причем подавляющая часть водорода (около 98%) экстрагируется из покрытия при температуре до 100°C .

При электролизе на сглаженном токе ($q=0,06$) картина резко меняется (рис. 5.7 б), максимальное количество водорода не превышает 10 мл/г металла. При этом наиболее резкое выделение водорода из покрытия наблюдается при температуре нагрева до $200\text{—}250^{\circ}\text{C}$ (для всех плотностей тока от 60 до 300 А/дм^2). Характерной особенностью приведенных результатов является то, что в случае применения сглаженного тока ($q=0,06$) количество водорода, экстрагированного из покрытия, возрастает с ростом катодной плотности тока, в то время как применение пульсирующего тока ($q=0,66$) меняет закономерность на обратную (рис. 5.7,а): с ростом плотности тока от 60 до 120 А/дм^2 количество водорода уменьшается.

Ранее нами было обнаружено, что при низких плотностях и высокой степени пульсации тока (результаты работы получены с применением сильно пульсирующего тока при $q=0,66$) в структуре хрома преобладает гексагональная гидридная фаза. С ростом плотности тока фазовый состав электролитического хрома изменяется в сторону увеличения доли металла с ОЦК решеткой. Таким образом, растворение в осадке большого количества водорода является причиной образования гидридной фазы хрома.

Анализируя литературные данные [61], можно заключить, что при повышенных температурах осаждения (в зависимости от состава ванн они могут быть различными) в кристаллической структуре хрома преобладает ОЦК решетка независимо от формы поляризующего тока. С понижением температуры электролитов до комнатной и ниже доля гидроксида в покрытиях увеличивается с ростом степени пульсации, а также при понижении катодной плотности тока.

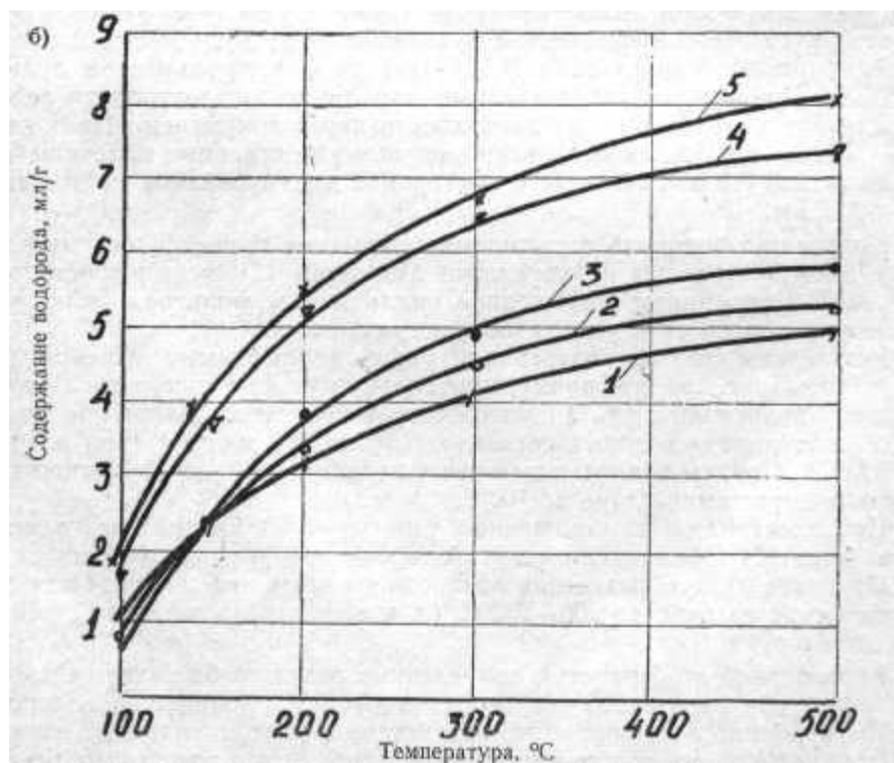
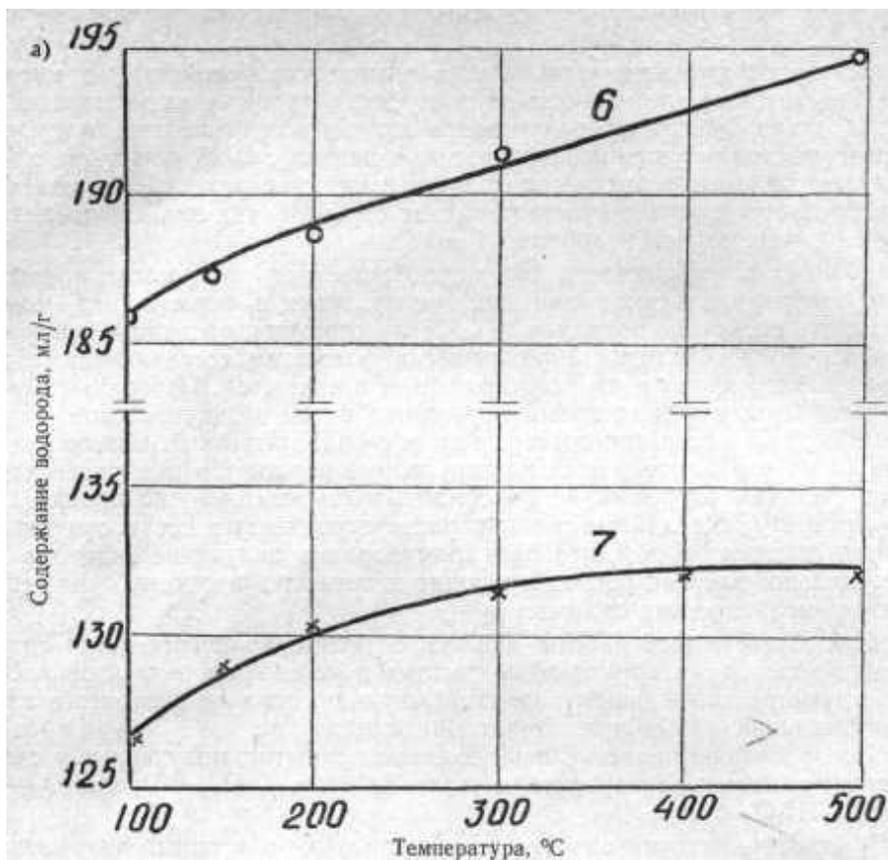


Рис. 5.7. Влияние температуры вакуум-нагрева на количество водорода, экстрагированного из хромовых покрытий, полученных на сильно-

пульсирующем (а) и сглаженном (б) токе при плотностях тока (А/дм²):

1, 6 — 60; 2, 7 — 120; 3 — 180; 4 — 240; 5 — 300.

Описанные явления могут получить следующие объяснения.

Переходные металлы, в том числе и хром, образуют с легкими металлоидами (водородом и др.) фазы внедрения, обладающие ГПУ или ГЦК решеткой. На этом основании вполне логично предположить, что водород образует фазу внедрения в процессе кристаллизации хрома при неравновесных условиях (при электрокристаллизации из растворов). При кристаллизации наиболее важным фактором, влияющим на образование кристаллических зародышей какой-либо фазы, является поверхностная энергия. Эта энергия может значительно снижаться за счет адсорбции свежесосажденным хромом атомарного водорода и способствовать устойчивости даже очень маленьких кристаллических центров. Согласно предположению С. А. Немнонова, при осаждении хрома в зависимости от условий электрокристаллизации кубический хром может образоваться через промежуточные фазы, обладающие меньшей поверхностной энергией, чем кубическая. Такой фазой может быть гексагональный гидрид. При высокой температуре электролита (стандартный электролит) скорость удаления адсорбированных поверхностью хрома атомов водорода сравнительно высока, в связи с этим меньше водорода внедряется в решетку осадка независимо от формы тока.

Гексагональный гидрид, который, возможно, образуется в первоначальный период роста кристаллов, обладает меньшей свободной энергией лишь при высокой степени дисперсности. По мере роста зародившихся кристаллов гексагональная фаза становится неустойчивой и превращается в кубическую. С понижением температуры электролита до комнатной и ниже гексагональная фаза становится более устойчивой вследствие пониженной подвижности атомов водорода, увеличения периода их адсорбированного состояния и роста вероятности их растворения в металле. Такой механизм образования гексагонального гидрида хрома, очевидно, имеет место в случае применения сильно пульсирующего выпрямленного тока.

Рассмотрим теперь возможный механизм электрокристаллизации

хрома при разных формах поляризующего тока и комнатной температуре электролита в случае установившегося режима, то есть когда образовалась коллоидная катодная пленка и стабилизировался процесс осаждения.

В случае применения двухполупериодного выпрямленного тока процесс осаждения металла носит дискретный характер, так как величина силы тока и напряжения, изменяясь по синусоиде, приобретает нулевые значения в начале и конце полупериода (0,01 сек.). Вблизи нулевых точек плотность тока снижается до значений, при которых затруднен или совсем прекращается разряд хромат-ионов и идет преимущественное выделение водорода. Большая часть атомарного или, вероятнее всего, частично ионизированного водорода образует с металлом фазу внедрения и снижает работу образования кристаллической решетки хрома. Время пониженной поляризации электрода увеличивается по мере уменьшения средней плотности тока, что способствует внедрению в решетку хрома большего количества водорода. Повышение средней и амплитудной плотности тока сокращает время пониженной в каждом полупериоде поляризации катода, то есть сокращается время преимущественного разряда ионов водорода, уменьшается количество адсорбированного водорода, снижается устойчивость гидридной фазы, увеличивается доля кубического хрома. Последнее подтверждено экспериментально. При сглаженном токе, когда его величина за период не опускается до нуля, нет больших колебаний потенциала катода, в связи с чем отсутствует время преимущественного разряда ионов водорода, стабилизируется процесс выделения металла. В этом случае, если в период зарождения центров электрокристаллизации и появляется гексагональная гидридная фаза, как предполагает С. А. Немнонов, то по мере роста зародившихся кристаллов в силу наличия достаточного количества разряжающихся ионов металла и отсутствия периодического преимущественного разряда ионов водорода гексагональная фаза становится неустойчивой и переходит в кубическую, содержащую незначительное количество водорода.

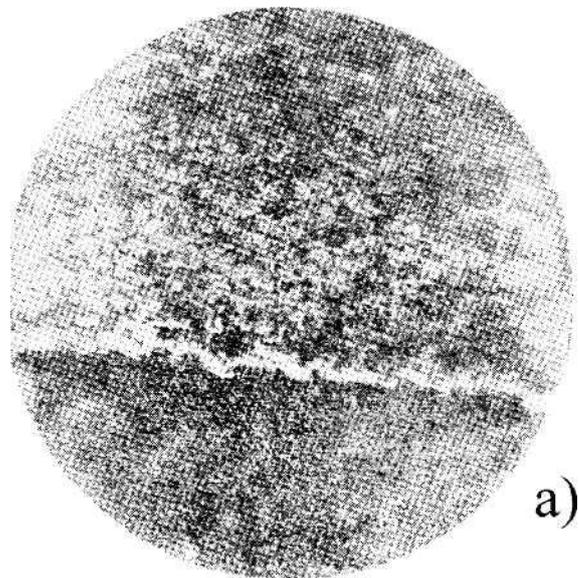
Таким образом, хромовые осадки, полученные при комнатной тем-

пературе с применением сильно пульсирующего тока, состоят преимущественно из гидрида. При нагреве до 100°С и выше гидриды хрома быстро (в течение 20—30 мин.) распадаются. Этот распад сопровождается обильным выделением водорода, существенным изменением структуры и физико-механических свойств. Как видно из рисунка 5.8, превращение фаз при нагреве хрома приводит к образованию густой сетки трещин как на поверхности покрытия, так и по всей его глубине, из-за чего в целом осадок становится рыхлым, теряет монолитность, легко отслаивается от подложки, в связи с чем возникают трудности уже при обработке микрошлифов; микротвердость значительно снижается, покрытие теряет свое назначение.

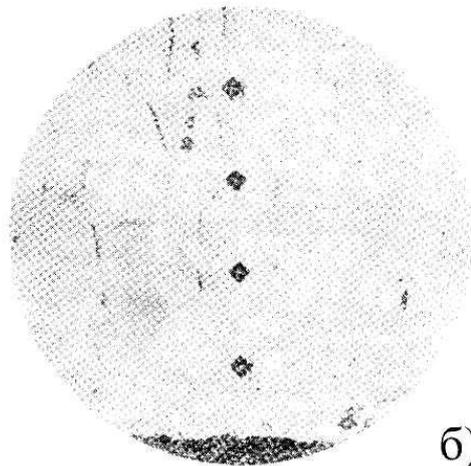
Совсем иная картина наблюдается при электролизе на сглаженном токе. Хромовые покрытия как до, так и после нагрева обладают идентичной структурой, плотно и прочно сцеплены с основой, хотя в результате нагрева несколько снижается микротвердость и укрупняются трещины.

Высокие качества плотного и пористого хрома обусловили широкое их применение для восстановления деталей двигателей внутреннего сгорания, работающих в сложных условиях высоких удельных давлений и температур при недостаточной смазке. Хромовые осадки из высокопроизводительного холодного саморегулирующегося электролита наносились аноднотруйным способом.

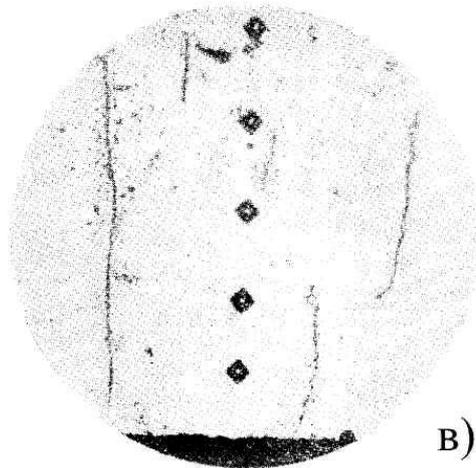
Условия работы пары трения поршневое кольцо-гильза таковы, что делают необходимым применение пористой структуры хромированной поверхности пары трения, которая обеспечивает нормальную работу сопряжения. Такая структура может быть получена различными способами, известными в литературе. Получение пористых осадков хрома основано на свойствах хрома растрескиваться в процессе электролиза. При проведении после хромирования операции частичного травления хром удаляется не только с поверхности, но и из трещин, расширяя и углубляя их.



a)



б)



в)

Рис. 5.8. Микрофотографии покрытий, полученных на сильно-

поперечных шлифов хромовых по- пульсирующем токе с последующим

нагревом (а), на трехфазном выпрямленном токе без нагрева(б) и с нагревом (в).

Таким образом, в осадке хрома появляется сеть каналов, способных удерживать смазку. Влияние условий электролиза на структуру хромовых покрытий, в частности на характер образующихся в них трещин, для покрытий, полученных из универсального электролита и его модификаций, было детально изучено многими исследователями. Структура хромовых осадков, полученных из холодного саморегулирующегося электролита анодноструйным способом, исследована в значительно меньшей степени.

Нами была изучена возможность получения и характер структуры пористых хромовых покрытий на зеркало цилиндров гильз двигателей. Для этой цели мы воспользовались существующими способами получения пористых покрытий: электролитическим и механическим. Была изучена как поверхностная, так и поперечная структура осадков хрома, полученных в холодном саморегулирующемся электролите, на микроскопе МИМ-8М при 600-кратном увеличении. Образование сетки трещин на поверхности хромового покрытия зависит от многих факторов. Первостепенное значение имеют состав электролита и параметры электроосаждения (катодная плотность тока, температура электролита и время анодного травления).

Влияние температуры электролита при хромировании на структуру пористого хрома проверялось на образцах, вырезанных из тракторных гильз и хромированных анодноструйным способом в холодном саморегулирующемся электролите при плотности тока 100 А/дм^2 .

Анодное травление (декапирование) производилось по окончании процесса хромирования в электролите того же состава при температуре $20\text{—}25^\circ\text{C}$ и анодной плотности тока 50 А/дм^2 в течение до 7 мин.

Исследованиями установлено, что при хромировании в холодном электролите, как и в универсальном, осаждаются трещиноватые покрытия. Глубина и густота каналов зависит от условий электроосаждения. Ширина каналов определяется интенсивностью анодного травления. При температуре электролита $15\text{—}35^\circ\text{C}$ вся поверхность хромового осадка покрыта мелки-

ми трещинами. С повышением температуры количество трещин уменьшается, а глубина их возрастает, соответственно увеличивается размер площадок хрома без трещин (рис. 5.9). Особенно резкое изменение происходит в интервале температур 30—35°C.

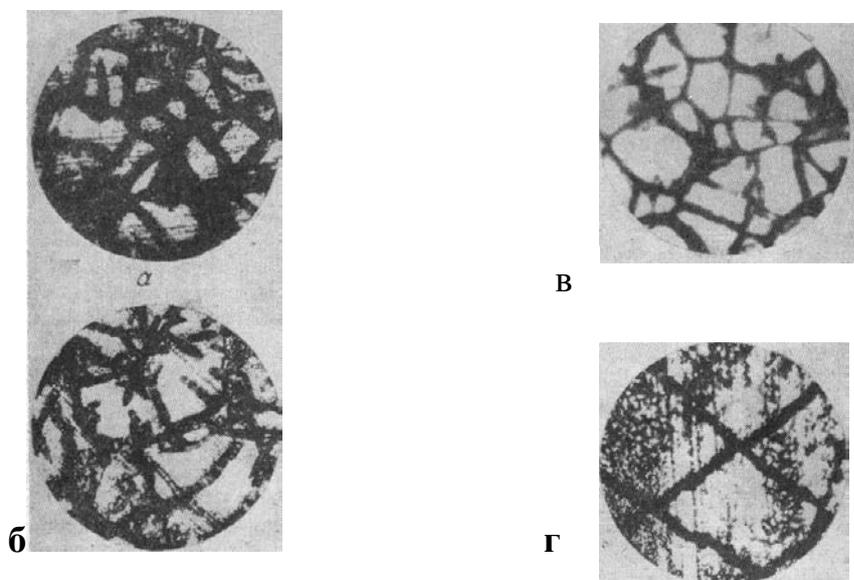


Рис. 5.9. Влияние температуры электролита на характер трещин на поверхности хромовых покрытий (x 200): а— 15°C; б — 20°C; в — 25°C; г — 35°C.

При температуре электролита 35°C на поверхности покрытия наблюдаются одиночные каналы с увеличенной шириной и глубиной до $\frac{2}{3}$ толщины покрытия.

С увеличением плотности тока от 60 до 100 А/дм² сетка каналов становится гуще, а с дальнейшим повышением плотности тока до 180 А/дм² сетка каналов развивается менее интенсивно (рис. 5.10). Параллельно с изменением густоты сетки в зависимости от плотности тока наблюдается изменение ширины и глубины каналов.

При изучении микрошлифов поперечного сечения обнаружено, что трещины в хромовых покрытиях имеют самое различное расположение. Больше всего трещины расположены перпендикулярно поверхности подложки. Однако значительная доля трещин расположена как параллельно поверхности

роста, так и под разными углами относительно нее.

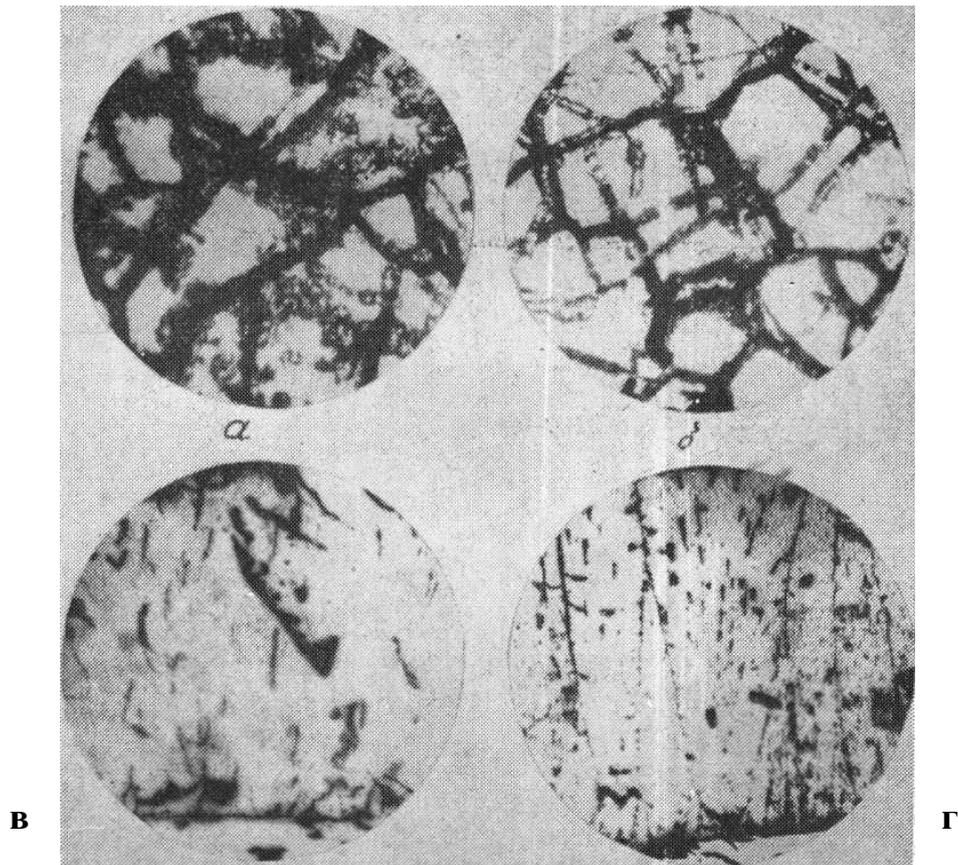


Рис. 5.10. Характер трещиноватости поверхности (а, б) и по толщине (в, г) хромовых покрытий в зависимости от катодной плотности тока: а, в — 80 A/дм^2 , б, г — 160 A/дм^2 .

При значительных толщинах покрытия (свыше 0,1—0,15 мм) трещины, как правило, не сквозные, однако значительная часть их между собой соединена либо поверхностным взаимным пересечением, либо трещинам, расположенными параллельно поверхности. Можно констатировать, что совершенно изолированных трещин либо вовсе нет, либо их незначительное количество.

Для создания замкнутых углублений в хромовых покрытиях, являющихся более эффективными для деталей цилиндро-поршневой группы двигателей, нами принят способ хромирования гильз по предварительно накатанному зеркалу. Все параметры пористости (количество пор, форма и величина углубления) в данном случае поддаются строгому управлению. Поперечные микрошлифы свидетельствуют о том, что электролитический хром равномерно осаждается в углублениях пор (рис.5.11), сохраняя, таким образом их перво-

начальный объем.

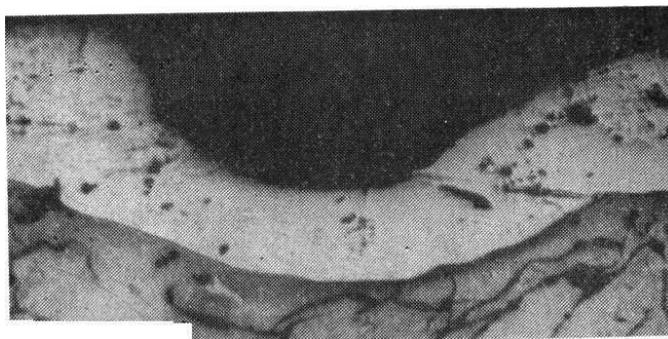


Рис. 5.11. Характер осаждения хрома в углубление подложки.
 $D_k = 100 \text{ А/дм}^2$, толщина покрытия - 0,2 мм (x 150).

Выявленная структура удовлетворительно объясняет повышенную маслостойкость хромовых покрытий, полученных в холодном саморегулирующемся электролите. Для выявления сетки трещин хрома, полученного в холодном электролите, интенсивность травления должна быть в пределах $100\text{—}150 \text{ А мин/дм}^2$, в то время как для хрома из универсального электролита эта величина составляет $400\text{—}450 \text{ А мин/дм}^2$.

Важным фактором, определяющим работоспособность восстановленных металлопокрытиями изношенных деталей машин, является прочность сцепления нанесенных покрытий с материалом детали.

Восстановление размеров изношенных деталей машин электролитическими хромовыми покрытиями в настоящее время находит все более широкое применение в ремонтном производстве. Большие затруднения возникают при нанесении покрытий на чугунные детали машин (гильзы двигателей, коленчатые валы некоторых двигателей и др.), восстановление которых приобретает все большую актуальность.

Известно, что при хромировании чугуна в стандартном электролите удовлетворительная прочность сцепления осадка с подложкой достигается лишь в случае применения «толчка» тока в начале процесса осаждения. Применение более прогрессивных способов хромирования с использова-

нием холодного саморегулирующегося электролита требует иного подхода к технологии предварительной подготовки деталей перед нанесением покрытий, особенно при хромировании чугунных деталей, имеющих химико-термически обработанную поверхность. Нами проводились измерения прочности сцепления электролитического хрома с закаленным чугуном.

В качестве объекта исследования использовались гильзы тракторных двигателей, на внутреннюю поверхность которых наносился слой хрома. Из существующих методов определения прочности сцепления гальванических покрытий с подложкой был принят способ отрыва штифтов с нормально приложенной силой. Особенность метода состоит в том, что определялась прочность сцепления хрома, осажденного на реальной детали — гильзе двигателя Д-50. Штифты конической и цилиндрической формы изготавливались из материала гильзы.

σ , *10МПа

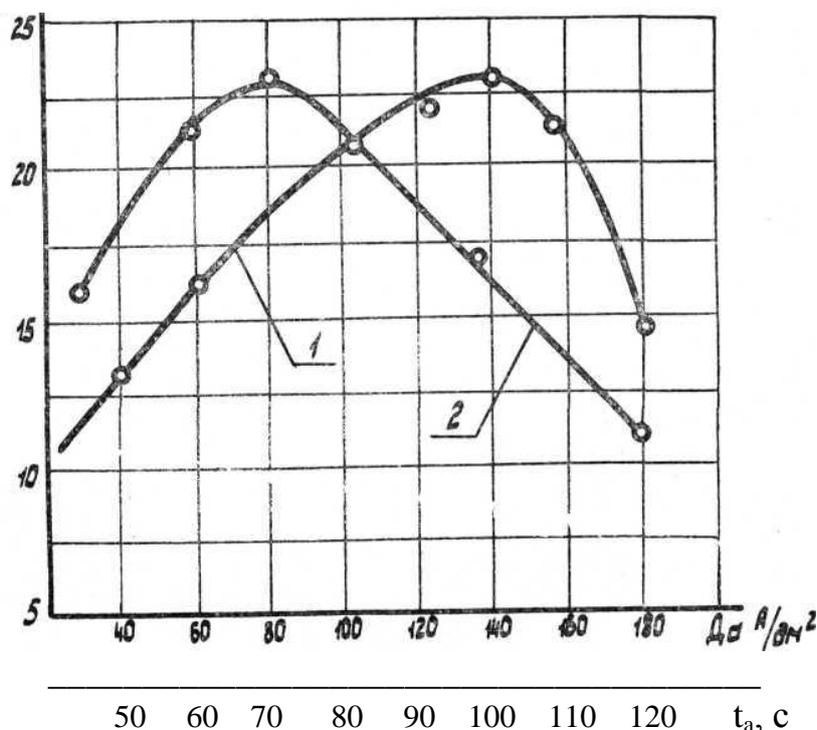


Рис 5.12. Зависимость прочности сцепления σ хрома с чугунной подложкой от времени декапирования t_a (1) при $D_a = 60 \text{ А/дм}^2$ и от анодной плотности тока D_a (2) при $t_a = 90 \text{ сек}$. Катодная плотность тока при осаждении хрома — 125 А/дм^2 .

Хромовые покрытия осаждались в холодном саморегулирующемся электролите. После хромирования штифты отрывались в специальном приспособлении. Толщина хромового покрытия составляла 0,25 мм.

Предварительными исследованиями установлено, что в отличие от стальных деталей при хромировании чугуна анодное травление в дополнительном электролите ухудшает качество покрытий и значительно снижает прочность сцепления осадка с основой. Поэтому эта операция в технологический процесс хромирования гильз нами не включалась. Установлено также, что минимальное время декапирования чугуна в рабочем электролите составляет 30 сек. При меньшей продолжительности травления независимо от режимов осаждения хромовые покрытия в меньшей или большей степени отслаиваются.

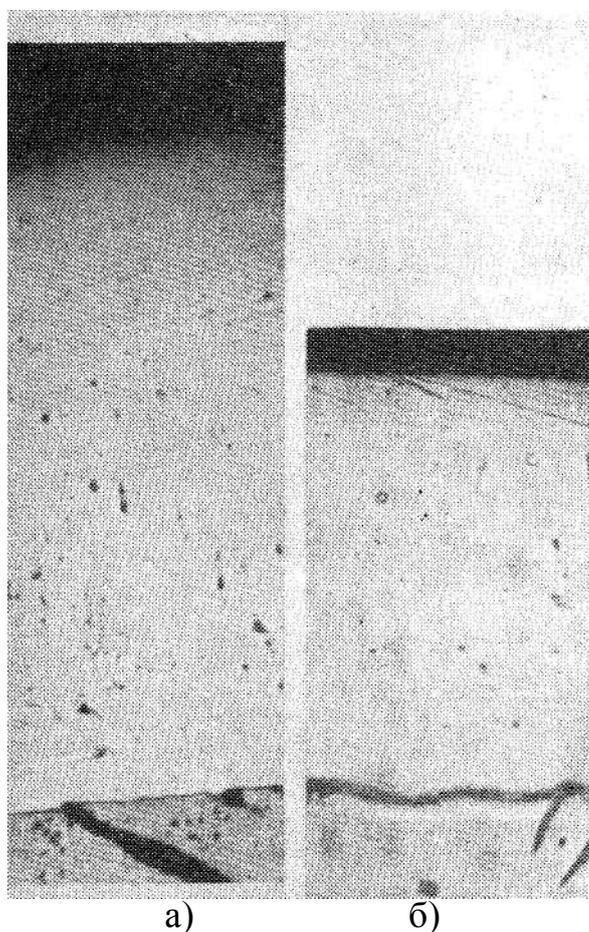


Рис. 5.13. Фотографии поперечных шлифов хромовых покрытий, полученных на чугунной подложке при времени декапирования:

а — 90 сек (x 450); б — 120 сек (x 350).

Условия осаждения: $D_a = 60 \text{ А/дм}^2$; $D_k = 125 \text{ А/дм}^2$

Достаточно высокая прочность сцепления (около 230 МПа) хромового покрытия с термически обработанным чугуном достигается благодаря декапированию в рабочем электролите хромирования в течение до 100 сек. при плотности тока 60—80 А/дм² (рис. 5.12). С увеличением времени декапирования свыше 100 сек. прочность сцепления снижается (при $D_a = 80$ А/дм²).

Наблюдаемые закономерности изменения прочности сцепления в зависимости от режимов предварительной подготовки могут быть объяснены протеканием двух процессов, действующих в разных направлениях. При анодном травлении в кислоте происходит растравливание поверхности (разрушение окисных пленок и обнажение структуры), способствующее осаждению хрома на чистую металлическую поверхность и повышению прочности сцепления. С другой стороны одновременно происходит и накопление на поверхности продуктов травления (шлама, графитных включений), способствующее уменьшению прочности сцепления хрома с подложкой. Так, при увеличении времени декапирования до 100 сек. на поверхности чугуна преобладает действие первого фактора, происходит обнажение чистой металлической поверхности, что отчетливо видно на фотографии (рис. 5.13 а).

При дальнейшем травлении на поверхности заметно скопление графитных и других включений (рис. 5.13 б), способствующих уменьшению прочности сцепления. Об этом же свидетельствует и характер поверхности отрыва на штифтах. При оптимальных режимах предварительной подготовки штифты отрываются по хромовому покрытию, тогда как при менее благоприятных условиях штифты отрываются от покрытия.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что при оптимальных режимах декапирования прочность сцепления хрома с чугуном составляет около 230 МПа.

В результате успешных разработок новых способов нанесения гальванических покрытий на рабочие поверхности деталей машин область их применения расширяется как в ремонтном производстве, так и в машиностроении. Однако в каждом конкретном случае применения электролитического

хромирования необходимо учитывать его целесообразность и технологические возможности в соответствии с техническими требованиями к деталям и условиям их эксплуатации.

Выполненная нами работа направлена на частичное решение проблемы увеличения ресурса двигателей внутреннего сгорания (ДВС) путем повышения износостойкости ресурсоопределяющих деталей и в первую очередь дорогостоящих, таких как гильзы, коленчатые валы и др. С учетом износа и обработки под ремонтные размеры рабочие конструктивные параметры трущихся частей деталей отличаются от номинальных на значительную величину (до 1 мм и более). При капитальном ремонте увеличение долговечности ДВС может быть достигнуто путем компенсации потерянных размеров износостойкими материалами, в частности электролитическим хромом.

Хромирование шеек коленчатых валов, зеркал гильз ДВС в универсальном электролите неперспективно ввиду низкой эффективности, высокой энергоемкости процесса, а также из-за получения покрытий незначительной толщины (до 0,2...0,3 мм).

Известно, что хромирование в холодном саморегулирующемся электролите позволяет получать твердые, износостойкие покрытия при скорости наращивания слоя хрома в несколько раз выше по сравнению с процессом хромирования в универсальной ванне. Однако остаются неизученными такие важные с практической точки зрения вопросы, как влияние шероховатости поверхности подложки на предельную толщину качественных хромовых покрытий и прочность сцепления осадков хрома с чугуном и сталью применительно к восстановлению коленчатых валов и гильз ДВС, изготовленных из стали и чугуна.

Хромирование проводили в холодном саморегулирующемся электролите.

Электропитание ванны осуществлялось от источника постоянного тока с коэффициентом пульсации около 6 %.

Прочность сцепления покрытий с основным металлом определяли количественным методом — отрывом штифтов на разрывной машине РМ-05 в

специальном приспособлении. Для проведения указанных исследований изготавливали специальные образцы. Шероховатость поверхностей оценивали на профилографе-профилометре М201 завода "Калибр". Микротвердость покрытий определяли на приборе ПМТ-3. Металлографические исследования микроструктуры слоя хрома по толщине проводили на поперечных микрошлифах с помощью микроскопа МИМ-8.

Таблица 5.1. Прочность сцепления ($\sigma_{\text{сц}}$) хромовых покрытий с подложкой из стали и чугуна при разных видах их механической обработки с разной степенью шероховатости поверхности

Сталь 45				Чугун СЧ 21			
Обтачивание		Шлифование		Растачивание		Хонингование	
Ra, мкм	$\sigma_{\text{сц}}$, МПа	Ra, мкм	$\sigma_{\text{сц}}$, МПа	Ra, мкм	$\sigma_{\text{сц}}$, МПа	Ra, мкм	$\sigma_{\text{сц}}$, МПа
1,25	310	0,16	395	0,32	130	0,04	220
2,50	295	0,32	390	0,63	118	0,08	200
20*	275	0,63	380	1,25	105	0,16	179
40*	245	1,25	360,5	2,5	88	0,32	162
—	—	2,50	325	—	—	0,63	145
* Rz							

Результаты исследований показали, что значения прочности сцепления хромовых покрытий со сталью и чугуном заметно различаются при оптимальной для каждого материала анодной обработке (табл. 5.1).

При этом заметна и общая закономерность: ухудшение шероховатости поверхности (увеличение Ra) приводит к уменьшению адгезионных сил покрытия и подложки как для стали, так и для чугуна. Это снижение составляет 15...20 % для стали и 20...30 % для чугуна при идентичном показателе Ra . Отмечена практически линейная зависимость увеличения прочности сцепления хромовых покрытий с подложкой (стальной и чугунной) от снижения показателя Ra .

Наличие в закаленном чугуне закалочных структур, графита, а также определенного количества шлама на поверхности при анодной обработке в ванне хромирования приводит к заметному по сравнению со сталью снижению прочности сцепления хрома с подложкой. В этой связи чугунные детали после

механической обработки подлежат очень непродолжительному и тщательному анодному травлению в рабочей хромовой ванне.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что более приемлемой операцией механической обработки поверхностей, подлежащих хромированию в скоростном электролите, является шлифование с шероховатостью Ra 0,63...0,16 мкм (для стальных деталей) и хонингование с шероховатостью Ra 0,08...0,04 мкм.

Максимальная толщина качественных хромовых покрытий, кроме других факторов, зависит и от вида механической обработки поверхности перед осаждением металла. С уменьшением шероховатости толщина качественного слоя хрома возрастает (табл. 5.2).

Таблица 5.2. Толщина (h) качественных хромовых покрытий, осаждены на стали 45 и чугуна СЧ 21 при разных видах их механической обработки с разной степенью шероховатости поверхности.

Сталь 45				Чугун СЧ 21			
Обтачивание		Шлифование		Растачивание		Хонингование	
Ra , мкм	h , мм	Ra , мкм	h , мм	Ra , мкм	h , мм	Ra , мкм	h , мм
0,32	0,34	0,16	0,71	0,32	0,35	0,04	0,74
0,63	0,31	0,32	0,60	0,63	0,30	0,08	0,72
1,25	0,27	0,63	0,48	1,25	1,27	0,16	0,70
2,50	0,23	1,25	0,38	2,50	0,24	0,32	0,60
—	—	2,50	0,32	—	—	0,63	0,48

Так, при шероховатости поверхности с Ra 0,16 мкм как на стальной, так и на чугунной деталях осаждаются покрытия толщиной свыше 0,7 мм (на сторону), что вполне достаточно для восстановления изношенных коленчатых валов и гильз ДВС на несколько ремонтных размеров (с учетом удаления следов износа у изношенных деталей и припуска на окончательную механическую обработку). При токарной обработке возможность получения увеличенных толщин хромовых покрытий уменьшается (см. табл. 5.2).

Анализируя данные таблиц, можно констатировать, что и вид механической обработки, и шероховатость поверхности существенным образом влияют

как на прочность сцепления хрома с материалом основы, так и на возможность получения покрытий увеличенной толщины.

Структура поверхностных слоев металлов, обработанных точением и шлифованием (хонингованием), существенным образом отличается от структуры нижележащих слоев своей дефектностью. Причем количество дефектов и глубина дефектного слоя значительно больше при точении, чем при шлифовании и тем более при хонинговании. При анодном травлении поверхности металла, обработанного точением, более интенсивному растворению подвергаются микровыступы шероховатости, в силу чего удаляется наиболее дефектный слой металла и обнажаются его ювенильные слои, в меньшей степени деформированные. В углублениях микрорельефа эти процессы происходят с меньшей эффективностью и таким образом образуется структурная неоднородность поверхности. В результате неравномерно обнажаются грани кристаллов с более равновесной кристаллической решеткой на всей обрабатываемой поверхности. Так как прочность сцепления покрытия и подложки обуславливается силами межатомных связей двух металлов, а такая связь в силу сказанного не может обеспечиваться по всей поверхности осаждения хрома, то прочность сцепления всего покрытия оказывается заниженной.

При окончательной механической обработке поверхностей шлифованием или хонингованием анодной обработкой в большей степени и более равномерно удаляются деформированные поверхностные слои и обнажаются грани кристаллов, на которых адсорбируются и разряжаются хромат-ионы, образуя покрытие. В этом случае образование металлической связи атомов и, как следствие, более прочносцепленное с подложкой покрытие более вероятно, что подтверждено экспериментально как для стальных, так и для чугунных деталей.

Однако не менее важную роль в образовании металлической связи атомов различных металлов играет водород, выделяющийся на катоде наряду с осаждением хрома и неполным восстановлением хромовой кислоты.

Известно, что при низкой (комнатной) температуре, высокой концен-

трации хромовой кислоты и высоких плотностях катодного тока (таковы условия электролиза принятого нами способа осаждения) хром образует гидриды с гексагональной плотноупакованной и кубической гранцентрированной кристаллическими решетками, которые в процессе осаждения превращаются в устойчивую модификацию металлического хрома с кристаллической решеткой объемноцентрированного куба. При этом происходит усадка хрома из-за разности объемов гидридных форм и стабильной кубической фазы. В результате усадки (возможно, и по другим причинам) возникают внутренние напряжения растяжения, которые приводят к появлению трещин. Образованию гидридных модификаций хрома способствуют многие причины и, в первую очередь, обильное выделение водорода, часть которого молизуется и удаляется с катода в виде пузырьков. Другая часть образует гидриды хрома. Однако в начальный период электролиза, когда формируются первые слои хрома, атомарный и, возможно, частично ионизированный водород в значительной степени диффундирует в основной металл, но его количества недостаточно для образования гидридов, поэтому до определенной толщины образуется в основном устойчивая фаза хрома с кубической объемноцентрированной решеткой. Как будет показано ниже, в первых тонких слоях хрома (около 5 мкм) возникают значительные внутренние напряжения примерно 600...700 МПа. Столь большие напряжения в слоях хрома отмечены и в других работах. В этих слоях трещины не обнаружены. По данным К. Кнедлера [61], трещины в хrome обнаруживаются уже при толщине осадка свыше 3 мкм. Тот факт, что тонкий хромовый осадок выдерживает без разрушения большие напряжения, указывает на то, что он достаточно прочно сцеплен с подложкой, о чем свидетельствуют результаты экспериментов.

Таким образом, образование устойчивой фазы хрома с более упорядоченной кристаллической структурой в начальный период электролиза обеспечивает достаточно высокую степень металлической (ковалентной) связи между кристаллическими структурами основы и хромовых покрытий.

С увеличением толщины слоя хрома остаточные напряжения резко сни-

жаются, вероятно, в результате образования трещин различного направления.

Как показали измерения (на рисунке 5.8 квадратные знаки означают следы уколов пирамиды микротвердомера), микротвердость покрытия по всей толщине остается практически неизменно высокой. Это позволяет утверждать, что основные физико-механические свойства (в том числе и износостойкость) покрытия сохраняются на высоком уровне для всей его толщины (0,6...0,7 мм). Этот факт нашел подтверждение при многочисленных лабораторных исследованиях и производственных испытаниях восстановленных электролитическими хромовыми покрытиями шеек коленчатых валов, гильз ДВС, плунжеров топливных насосов, золотников гидрораспределителей и других деталей машин.

Известно, что эксплуатационные свойства деталей машин в значительной степени определяются качеством поверхности. Одним из способов улучшения качества поверхностей деталей, восстановленных хромированием, является алмазное выглаживание [72]. В связи с этим представилось целесообразным исследовать влияние режимов алмазного выглаживания на качественные показатели поверхности хромовых покрытий, полученных

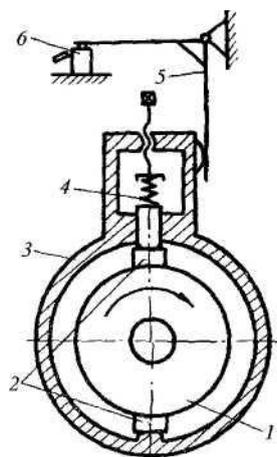


Рис. 5.14. Схема нагружения и измерения момента трения:

- 1 — образец;
- 2 — контртела-колодки;
- 3 — корпус;
- 4 — пружина нагружения;
- 5 — рычаг;
- 6 — динамометр с индикатором

предлагаемым нами способом, учитывая их несколько пониженную микротвердость по сравнению с покрытиями, полученными при использовании стандартного электролита.

Хромовые покрытия наносились на ролики из нормализованной стали 45 при плотности катодного тока $D_k = 120 \text{ А/дм}^2$. Толщина покрытия после шлифования составляла 150 мкм. Исследовали как термообработанные (обезводо-

роженные), так и нетермообработанные покрытия.

Термообработку проводили при температуре 200.. 250 °С в течение 90 мин с охлаждением на воздухе.

Шлифование перед выглаживанием осуществляли на станке ЗБ12.

Алмазное выглаживание проводили на станке 16К20 при помощи державки с тарированной пружиной сферическим алмазным наконечником с радиусом 1,5 мм. Усилие выглаживания изменялась в пределах 60...240 Н, подача -0,02...0,14 мм/об, скорость — 10...100 м/мин; в качестве смазочно-охлаждающей технологической среды использовали масло индустриальное И-20.

Микротвердость определяли на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 1 Н; значение микротвердости принимали как среднее арифметическое 15 измерений.

Шероховатость поверхности измеряли на профилографе-профилометре модели 201 завода "Калибр".

Элементы субмикроструктуры (величину блоков мозаики и микроискажения) определяли по рентгенограммам, снятыми на аппарате ДРОН-1 в кобальтовом излучении..

Испытания на изнашивание выполняли на машине трения СМЦ-2 при $n = 600 \text{ мин}^{-1}$ и давлении 5 МПа. Материал контртела - чугун СЧ21. Изнашивание осуществлялось в условиях обильного смазывания.

Для интенсификации процесса изнашивания были применены двухколочная схема нагружения и рычажная система измерения момента трения (рис. 5.14).

К образцу 1 прижимаются колодки 2 при помощи тарированной пружины 4, опирающейся через винт на корпус 1.

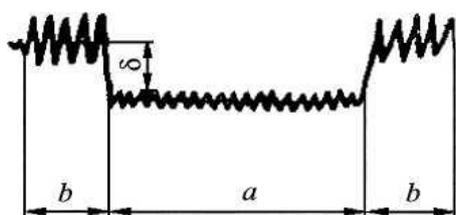


Рис. 5.15. Схема измерения износа δ по профилограммам:

a — полоса трения; b — базовые поверхности

Момент трения через рычаг 5 измеряется динамометром 6 с индикатором.

Износ δ определяли методом снятия профилограмм согласно схеме, приведенной на рис. 5.15, по результатам измерений в шести точках, равномерно расположенных по окружности образца.

Приработка осуществлялась ступенчатым нагружением с шагом 0,5 МПа. Окончание процесса приработки определяли по установившемуся моменту трения.

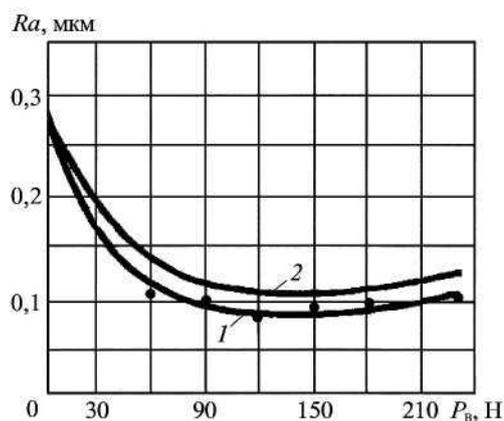


Рис. 5.16. Влияние силы алмазного выглаживания P_b на параметр шероховатости R_a термообработанного (1) и нетермообработанного (2) хромовых покрытий ($S = 0,04$ мм/об; $v = 50$ м/мин).

Исследования показали, что основное влияние на параметр шероховатости поверхности R_a оказывают сила выглаживания P_b и подача S . Даже незначительное увеличение нагрузки (до 60 Н) приводит к уменьшению значения R_a . При $P_b = 120...150$ Н достигается максимальное уменьшение параметра шероховатости R_a (рис. 5.16).

Как видно, обезводороженные хромовые покрытия более податливы деформированию при выглаживании по сравнению с покрытиями, не прошедшими термообработку; их параметры шероховатости меньше во всем диапазоне значений P_b . Аналогичные данные были получены и другими исследователями [72].

В связи с этим дальнейшие эксперименты проводили с обезводороженными образцами. Увеличение подачи более 0,06 мм/об приводит к существенному росту шероховатости (рис. 5.17), что вполне объяснимо.

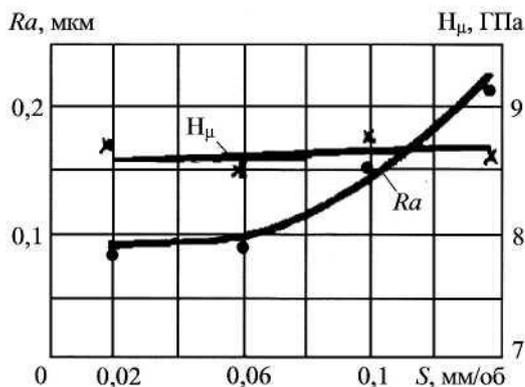


Рис. 5.17. Влияние подачи S при выглаживании на параметр шероховатости Ra и микротвердость H_{μ} хромовых покрытий ($H_{\mu \text{ исх}} = 8,05$ ГПа; $R_{a \text{ исх}} = 0,32$ мкм; $P_e = 120$ Н; $v = 50$ м/мин).

Математические расчеты показывают, что при шаге подачи 0,14 мм/об максимальная толщина слоя частично деформированного металла (по середине шага) составляет 1,5 мкм. Это значительно больше высоты микронеровностей поверхности, образующих шероховатость, в силу чего параметр Ra возрастает. При этом микротвердость покрытий во всем диапазоне подач остается практически постоянной и значительно выше исходной, что свидетельствует о том, что упрочнение поверхности хромового покрытия происходит во всем интервале исследуемых подач.

Скорость выглаживания в пределах $v = 10 \dots 100$ м/мин при подаче $S = 0,04$ мм/об и силе выглаживания $P_e = 120$ Н заметных изменений

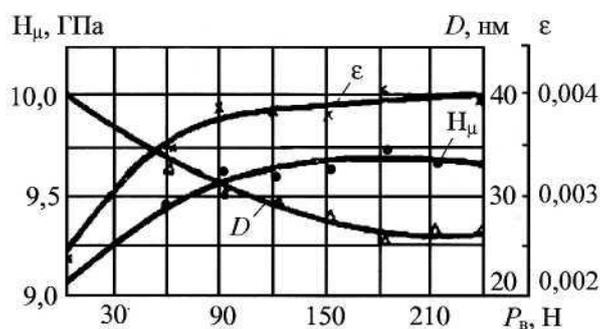


Рис. 5.18. Влияние силы выглаживания P_g на микротвердость H_μ , размер блоков мозаики D и величину микроискажений ϵ хромовых покрытий ($v = 50$ м/мин; $S = 0,04$ мм/об)

шероховатости упрочненной поверхности не вызывает.

Микротвердость и параметры субмикроструктуры хромовых покрытий в значительной степени зависят от силы выглаживания (рис. 5.18). При этом значения микротвердости коррелируют с размерами блоков мозаики и величиной микроискажений, что вполне закономерно.

Исследованиями установлено, что в результате алмазного выглаживания износ хромовых покрытий δ в процессе приработки и период приработки значительно уменьшаются (рис. 5.19). Эти факты связаны, вероятно, с тем, что при выглаживании образуется геометрия микрорельефа, близкая к оптимальной для исследуемой пары трения.

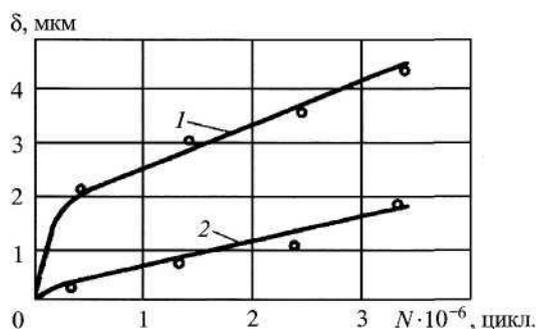


Рис. 5.19. Зависимость величины износа хромовых покрытий δ от вида обработки:

1 — шлифование ($Ra = 0,56$ мкм); 2 — алмазное выглаживание ($Ra = 0,15$ мкм).

Скорость изнашивания выглаженной поверхности в период установившегося процесса трения ниже, чем для шлифованной поверхности. Это свидетельствует о более высокой износостойкости упрочненного слоя хромовых покрытий.

Результаты экспериментов позволяют констатировать, что принятая методика определения износа имеет преимущества перед весовым методом, так

как позволяет более достоверно определять малые значения износа (порядка 0,1 мкм), что особенно важно при исследовании износостойких материалов. При этом наглядно обнаруживается распределение износа и определяется характер микрогеометрии изнашиваемой поверхности.

Одними из важных характеристик материала являются характеристики упругости, знание которых необходимо для оценки износостойкости трущихся тел, а также определения его напряженного состояния. Однако в литературе недостаточно полно освещены значения величины модулей упругости I и II рода для электролитических хромовых покрытий в зависимости от режимов электролиза [1].

В работе [73] изучались изменения модулей Юнга и сдвига хромовых покрытий, полученных из холодного саморегулирующегося электролита с ионами кобальта и универсального электролита при различных режимах электролиза. Для оценки степени влияния состава электролита и режимов электролиза на величину модулей упругости использовался метод математического планирования эксперимента.

Режимы электроосаждения изменялись в пределах, обеспечивающих получение качественных покрытий. Осаждение производилось на цилиндрические образцы, изготовленные из стали 45 длиной 65 мм, толщина покрытия составляла 0,2 мм. Выбор стали 45 в качестве подложки объясняется ее широким распространением в машиностроении, в частности, в автостроении.

Характеристики упругости определялись динамическим методом по собственной частоте изгибных и крутильных колебаний образца. Динамическая жесткость образца подсчитывалась до и после покрытия. Для уточнения расчетов производилось определение плотности подложки и осадка пикнометрическим методом. Исследование степени изменения модулей упругости по толщине осадка производилось согласно методике, описанной в работе [111].

Исследование покрытий, полученных из универсального электро-

лита.

Исследование характеристик упругости производилось по плану В₃. По результатам опытов были получены уравнения регрессии, адекватно описывающие область экспериментирования. С учетом рассчитанных критических значений коэффициентов регрессии уравнения получили следующий вид:

$$Y_E 10^{-5} = 1,93 + 0,13x_1 - 0,06x_2 - 0,14x_3 - 0,08x_1x_3 + 0,17x_1^2 + 0,17x_2^2 + 0,23x_3^2 \text{ МПа};$$

$$Y_G 10^{-5} = 0,85 + 0,05x_1 - 0,02x_2 - 0,05x_3 + 0,07x_1^2 + 0,05x_2^2 + 0,1x_3^2 \text{ МПа}.$$

Анализ полученных математических моделей показывает, что модули I и II рода электролитического хрома меньше по сравнению с металлургическим хромом во всей исследованной области изменения концентрации электролита и режимов электролиза. Это объясняется, по-видимому, специфичностью структуры хромовых покрытий: наличием в осадке пористости и различных включений, меньшей плотностью осадка по сравнению с металлургическим хромом [1]. Модули упругости в значительной степени зависят от состава электролита и условий электролиза. Так, с повышением температуры электролита количественные значения модуля Юнга увеличиваются, с повышением плотности тока и содержания хромового ангидрида они падают. Из полученной математической модели следует, что оптимальное соотношение переменных, приводящее к получению осадков с максимальными значениями модуля Юнга, следующее: концентрация хромового ангидрида — 150 г/л, плотность тока — 40 А/дм², температура электролита — 70°C. Эти режимы можно рекомендовать для использования в производстве.

Исследования покрытий из холодного саморегулирующегося электролита с ионами кобальта.

Состав электролита в процессе исследований оставался постоянным (г/л): CrO₃—400, CaCO₃—60, CoSO₄·7H₂O—20. Изучалось влияние температуры электролита и плотности тока на модули упругости I и II рода. Ре-

зультаты экспериментов для модуля Юнга приведены на рис.

5.20

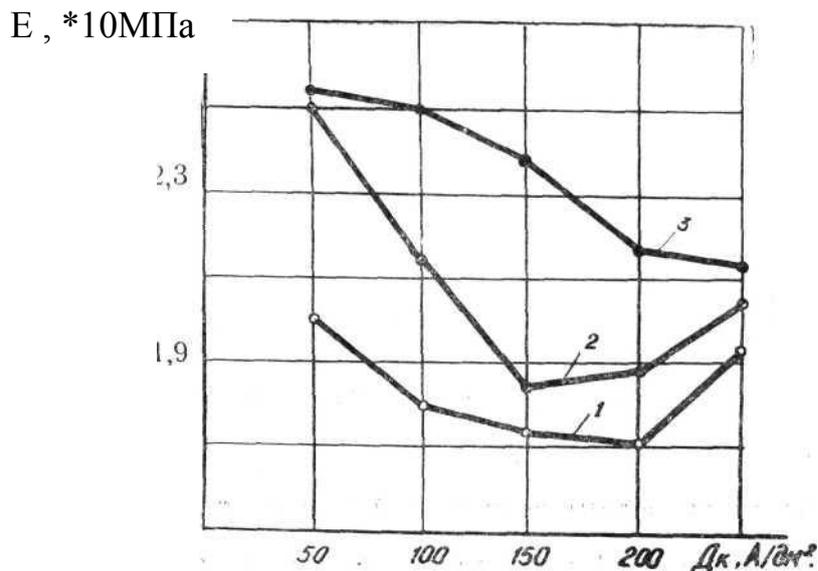


Рис. 5.20. Зависимость модуля Юнга хромовых покрытий от величины плотности тока:

1— при температуре 18°C, 2 — при температуре 25°C,

2- при температуре 35°C.

Анализ экспериментов показывает, что модули упругости осадков, полученных из данного электролита, в целом выше, чем из универсального электролита, но несколько ниже, чем у металлургического хрома. Величина модуля Юнга существенно зависит от условий электролиза. Повышение температуры, как и в предыдущем случае, ведет к повышению значений характеристики упругости, причем даже небольшое изменение температуры существенно сказывается на их величину E . Влияние плотности тока на модуль Юнга носит более сложный характер. До значения $D_k = 150\text{—}200$ А/дм² рост плотности тока ведет к снижению характеристик упругости, выше этого значения рост плотности тока приводит к некоторому увеличению значений модуля Юнга. Однако при температуре электролита, равной 35°C, модуль упругости непрерывно снижается с увеличением плотности тока. Исследования неоднородности модулей упругости хромовых покрытий по толщине пока-

зали, что максимальных значений по абсолютной величине они достигают в слоях, близких к подложке, минимальных — в слоях, близких к поверхности (рис. 5.21).

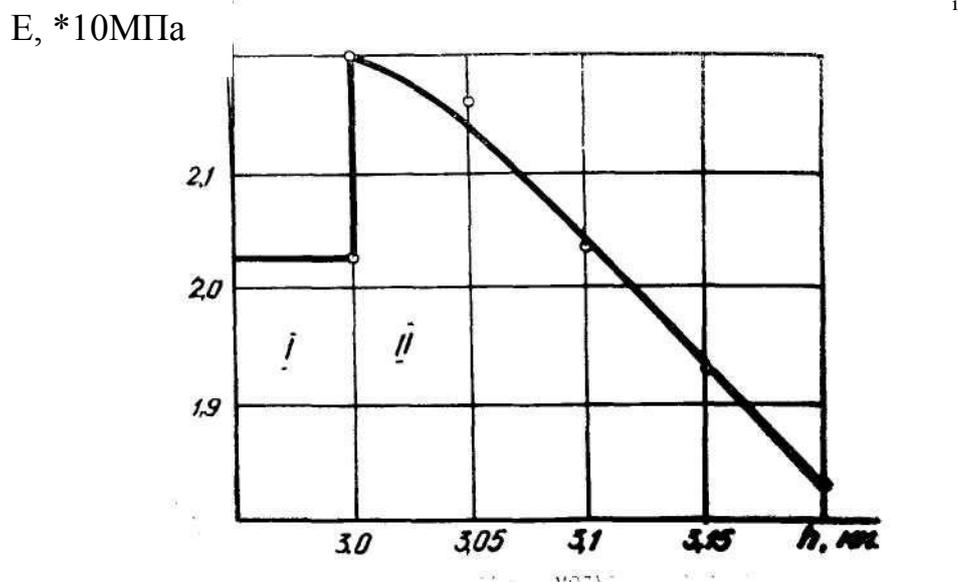


Рис. 5.21. Изменение величины модуля Юнга по толщине хромового покрытия:

I – основа;

II - покрытие

Внутренние напряжения в электролитических хромовых покрытиях, применяемых при восстановлении и упрочнении деталей машин в процессе ремонта, являются важной эксплуатационной характеристикой. В процессе осаждения покрытий и их последующей обработке происходит релаксация части внутренних напряжений. Оставшаяся величина напряжений, называемые остаточными, влияет на эксплуатационные свойства восстановленных и упрочненных деталей машин [74].

По И.А. Биргеру [74] различают два вида остаточных напряжений – макро-(первого рода) и микро-(второго рода) напряжения. В настоящее время оценить влияние на прочностные и эксплуатационные характеристики деталей наиболее достоверно можно лишь остаточными макронапряжениями, т.е. напряжениями первого рода. В связи с чем они и представляют наибольший ин-

терес. Остаточные напряжения растяжения первого рода, всегда имеющиеся в электролитических хромовых покрытиях, отрицательно влияют на выносливость восстановленных деталей, ухудшают сцепление покрытий с подложкой, вызывают растрескивание осадков, оказывают в определенной степени влияние на твердость и износостойкость. Однако их роль окончательно не выяснена.

Существуют различные точки зрения на причины возникновения остаточных напряжений [75, 77]. По данным С.А. Снейвли [75], причиной возникновения остаточных напряжений растяжения первого рода в электролитическом хроме являются объемные изменения, происходящие при превращении метастабильной гексагональной фазы (гидрида хрома) в стабильную кубическую.

Анализируя результаты экспериментальных исследований осадков различных металлов, А.Т. Ваграмян и Ю.С. Петрова [76] пришли к выводу о том, что остаточные напряжения в осадках могут возникать в результате действия различных факторов и проявляются через различные механизмы. Эти факторы следующие:

- изменение параметра кристаллической решетки металла;
- изменение расстояния между кристаллами в процессе осаждения;
- укрупнение кристаллов металла покрытия за счет слияния мелких кристаллов;
- образование химических соединений с различными примесями.

В каждом конкретном случае электроосаждения доминирующим может быть один или несколько указанных факторов, которые определяют величину и знак остаточных напряжений.

Обобщая взгляды различных исследователей на природу остаточных напряжений, можно констатировать, что большинство из них связывают возникновение остаточных напряжений растяжения в хромовых покрытиях с выделением на катоде водорода, его взаимодействием с металлом осадка и образованием гидридов. Последние, являясь нестабильной фазой, превращаются в стабильную модификацию хрома с кубической объемно-центрированной кри-

сталлической решеткой, имеющую более высокую плотность по сравнению с гидридными фазами.

В работе определены знак, величина и характер распределения остаточных напряжений по толщине покрытий, полученных интенсивным, энергосберегающим способом в электролите с высоким выходом металла по току.

Существует ряд методов измерения остаточных напряжений в электролитических осадках. Приведенный в работе [78] обзор и анализ методов определения и классификации остаточных напряжений, позволяют делать вывод о том, что для определения остаточных макронапряжений (напряжений первого рода) в электролитических покрытиях с достаточной степенью достоверности могут быть использованы механические методы, один из которых нами был использован.

Принимая во внимание необходимость осаждения хрома как в стационарной ванне, так и вне ванны (возвратно-струйным способом), для определения остаточных напряжений использована специальная методика [78]. Образцы (полые цилиндры) наращивались по наружной поверхности. В процессе нанесения покрытий с помощью тензодатчиков, наклеенных на внутреннюю поверхность цилиндров, производили замер тангенциальной и осевой деформации. Основными элементами данного прибора являются цилиндр-катод и компенсационный цилиндр. Рабочий и компенсационный цилиндры, одинаковые по геометрическим параметрам, изготавливали из нормализованной стали 45 с последующим отжигом в вакуумной печи при температуре 600°C для снятия всех напряжений. В процессе электроосаждения хрома цилиндр-катод и компенсационный цилиндр помещались в электролитическую ванну. При вневанном хромировании рабочий цилиндр монтировали в специальную электролитическую ячейку. Для поддержания одинаковых температурных режимов рабочего и компенсационного цилиндров последний помещался в резервуар с рабочим электролитом.

Все тензодатчики включались в общую электросхему. В процессе электролиза показания автоматического электронного измерителя деформаций

АИ-1 фиксировались через каждую минуту до толщины осадка 15...20 мкм, а последующие показания записывались через 5 минут.

По замерам тангенциальной и осевой деформаций строили графики $\delta=f(r)$ и $\lambda=\varphi(r)$, (где δ и λ – тангенциальная и осевая деформации соответственно), а по полученным деформационным кривым и расчетным зависимостям, приведенным в работе [78], рассчитывались две составляющие напряженного состояния покрытия по толщине:

$$\sigma_T(r) = -\frac{E}{1-\mu^2} \left[\frac{r^2 - R^2}{2r} \frac{d\Theta}{dr}(r) - \frac{r^2 + R^2}{2r^2} (\Theta(r_k) - \Theta(r)) \right], \text{ МПа}$$

$$\sigma_L(r) = -\frac{E}{1-\mu^2} \left[\frac{r^2 - R^2}{2r} \frac{d\Lambda}{dr}(r) - (\Lambda(r_k) - \Lambda(r)) \right], \text{ МПа}$$

где: $\sigma_T(r)$ – тангенциальные остаточные напряжения, МПа;

$\sigma_L(r)$ – осевые остаточные напряжения, МПа;

E – модуль упругости, МПа;

μ – коэффициент Пуассона;

r – переменный внешний радиус наращивания образца, мм;

R – внутренний радиус цилиндра, мм;

$\Theta(r)$ – относительная тангенциальная деформация;

$\Theta(r_k)$ – конечная относительная тангенциальная деформация;

$\Lambda(r)$ – относительная осевая деформация;

$\Lambda(r_k)$ – конечная относительная осевая деформация.

Хромовые покрытия осаждались в холодном саморегулирующемся электролите. Плотность катодного тока варьировалась в пределах 60...165 А/дм².

Результаты экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что наиболее высокие остаточные напряжения растяжения 1-го рода возникают в самых первых слоях электролитических осадков (рис. 5.22).

σ
МПа*10



Рис. 5.22 Распределение остаточных напряжений по толщине хромовых покрытий, полученных при плотностях катодного тока ($\text{A}/\text{дм}^2$): 1-60; 2-90; 3-120; 4-150; 5-165.

По мере наращивания покрытия величина остаточных напряжений резко снижается и стабилизируется при толщинах 10...20 мкм. Дальнейший рост толщины покрытия приводит к незначительному росту остаточных напряжений при всех исследуемых плотностях катодного тока. Более существенный рост остаточных напряжений при толщинах покрытий свыше 20 мкм наблюдается при повышении плотности катодного тока. Аналогичная закономерность наблюдается при исследовании микроискажений, результаты которых описаны выше.

Сложный характер изменения остаточных напряжений по толщине покрытия следует увязывать, по нашему мнению, с механизмом электрокристаллизации хрома и участием водорода в этом механизме. Если считать гипотезу возникновения остаточных напряжений в электролитическом хrome как достоверный результат образования неустойчивых гидридов и сжатия решетки, которым сопровождается их превращение в хром с решеткой объемноцентрированного куба, то логично объясняются полученные нами результаты.

В начальный момент электроосаждения на поверхности катода с сильно деформированной кристаллической структурой происходит разряд ионов хро-

ма и огромного количества водорода, образуя фазу внедрения в процессе кристаллизации хрома при неравновесных условиях (электрокристаллизации из водного раствора). Такой фазой может быть гексагональный гидрид. Он обладает меньшей поверхностной энергией лишь при высокой степени дисперсности структуры. По мере роста зародившихся кристаллов гексагональная фаза становится неустойчивой и превращается в кубическую объемноцентрированную, а выделяющийся водород быстро поглощается деформированной подложкой. Этот процесс продолжается и далее, но по мере роста толщины осадка хрома проникновение водорода в глубь подложки все более затрудняется. Этот период процесса электроосаждения отличается тем, что на поверхности подложки – катода формируется слой хрома практически полностью объемноцентрированной устойчивой фазы с сильно деформированной кристаллической решеткой из-за ее сопряжения с решеткой железа на поверхности раздела между покрытием и подложкой. Высокие остаточные напряжения в этом слое обусловлены также фазовыми превращениями. Этот первоначальный слой хрома характеризуется бестрешиноватой структурой. По данным авторов [1] растрескивание начинается при толщине осадков 0,25...0,5 мкм (250...500 нм). Дальнейший рост толщины покрытий приводит к меньшему проникновению водорода в подложку, большему скоплению атомарного и, возможно, частично ионизированного водорода на кристаллических гранях растущего осадка, что делает гексагональную фазу более устойчивой при пониженной дисперсности кристаллов, снижает работу образования кристаллической решетки хрома. Таким образом, с ростом толщины осадок хрома содержит все большее количество гидридной неустойчивой фазы. Превращение гексагональной структуры хрома в объемноцентрированную кубическую сопровождается возникновением напряжений растяжения, вызывающих растрескивание покрытия и снижение остаточных напряжений. В результате описанных явлений с ростом толщины покрытий величина остаточных напряжений резко уменьшается и увеличивается интенсивность трещинообразования. Поскольку по мере наращивания покрытия первичные трещины закрываются новым слоем металла, то наступает момент, когда количество образующихся трещин со-

ответствует количеству “залеченных” трещин и остаточные напряжения стабилизируются на определенном уровне в зависимости от плотности тока, слегка увеличиваясь с ростом последней (рис. 5.22).

Описанный гипотетический механизм возникновения остаточных напряжений растяжения 1-го рода в электролитическом хроме косвенно подтверждается фотографией поперечного микрошлифа, выполненной с образца, покрытого электролитическим хромом при очень неблагоприятных условиях (сильная пульсация тока, невысокая температура). Как показали наши исследования, хромовые осадки, полученные при комнатной температуре электролита с применением сильно пульсирующего тока, состоят преимущественно из гидридов. При нагреве до 100°C и выше гидриды хрома интенсивно (в течение 20...30 мин) распадаются. Этот распад, как показали наши исследования, сопровождается обильным выделением водорода, существенным изменением структуры и физико-механических свойств. Как видно на фотографии (рис. 5.8 а), превращение фаз при нагреве хрома приводит к образованию густой сетки трещин по всей его толщине, за исключением тонкого слоя у самой поверхности подложки, который не подвергся изменениям, в нем не видны трещины (при принятом увеличении). Этот слой хрома, как мы предполагаем, изначально приобрел устойчивую кристаллическую объемно-центрированную кубическую структуру с высокими прочностными характеристиками. В силу чего этот слой выдерживает без разрушения большие остаточные напряжения растяжения.

Известно, что электролитические хромовые осадки, полученные из универсального электролита при обычном ведении процесса электролиза, снижают усталостную прочность стали до 50% по сравнению с выносливостью стали без покрытия. Подбором состава электролита, режимов электролиза и различными технологическими приемами удалось значительно уменьшить степень этого снижения. Исследования показали, что осадки высокого качества могут получаться при нестационарном хромировании в холодном саморегулирующемся электролите. Конструкция ячейки при вневанном хроми-

ровании в этих случаях формирует возвратноструйный характер движения электролита относительно хромируемой поверхности.

Принудительный обмен электролита в зоне электролиза снимает концентрационные ограничения, улучшает условия дегазации поверхности катода, что обеспечивает высокое качество хромовых покрытий с мелкокристаллической и менее пористой структурой по сравнению с полученными в стационарной ванне.

В работе при натурных испытаниях оценивалась усталостная прочность коленчатых валов двигателя ЗИЛ-130: новых, шестого ремонтного размера, наплавленных и хромированных. Хромированию подвергались валы шестого ремонтного размера. Перед хромированием деталь обезжиривалась венской известью, промывалась и подвергалась электролитическому травлению в растворе, содержащем смесь 50% серной и 50% ортофосфорной кислот. Режимы травления $D_a = 100 \text{ А/дм}^2$; $T = 90 \text{ сек}$, температура электролита - 23°С . Хромирование производилось в холодном саморегулирующемся электролите возвратноструйным методом. Режимы хромирования : $D_k - 130 \text{ А/дм}^2$; $V_{эл} = 120 \text{ см/сек}$, $t = 23^\circ\text{С}$. После шлифовки толщина покрытий на шейках вала составляла 0,6 мм.

На основе анализа типичных поломок валов в эксплуатации, а также литературных данных, было определено, что для коленчатых валов двигателя ЗИЛ-130 наиболее характерным является действие знакопеременного изгиба в области кривошипа.

Для проведения сравнительных усталостных испытаний коленчатых валов применялась резонансная усталостная машина типа ЦИК-I конструкции ЦНИИТМАШ. Усталостные испытания производились по стандартным методам.

Результаты испытаний образцов представлены на рисунке 5.23.

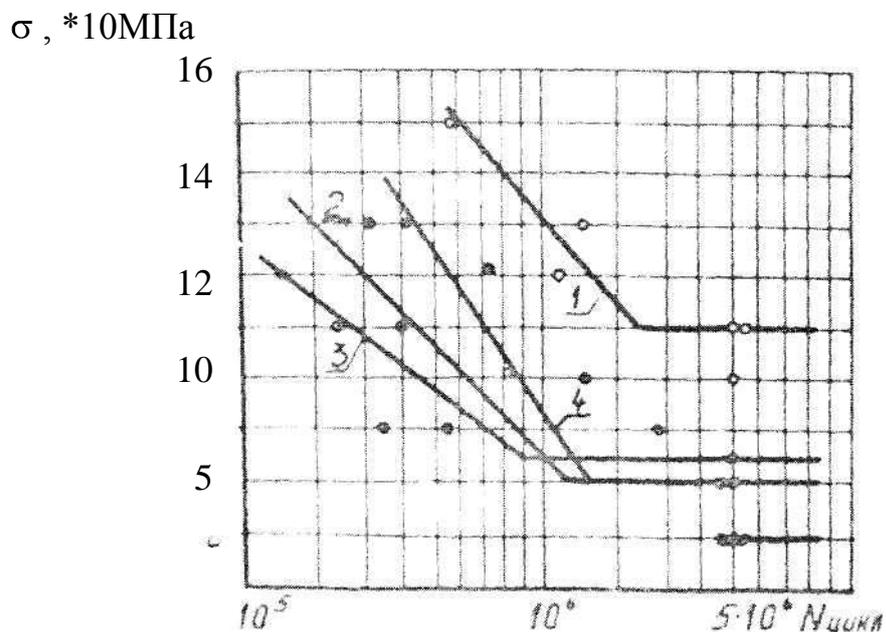


Рис. 5.23. Выносливость коленчатых валов двигателя ЗИЛ-130:

- 1 - новые; 2 - перешлифованные на шестой ремонтный размер;
3 - наплавленные под легирующим флюсом; 4 - хромированные.

Установлено, что оптимальные режимы хромирования натуральных коленчатых валов, которые в меньшей степени снижают усталостную прочность, равны: $D_k = 130 \text{ А/дм}^2$; $V_s = 1,2 \text{ м/сек}$.

Исследованиями также установлено, что предел выносливости новых коленчатых валов двигателя ЗИЛ-130 равен 120 МПа. Для коленчатых валов, бывших в эксплуатации и перешлифованных на шестой ремонтный размер, аналогичный показатель составляет 90 МПа. В процессе эксплуатации усталостная прочность коленчатых валов с приближением к предельному ремонтному размеру снижается на 25%. Такое снижение усталостной прочности можно объяснить значительным накоплением усталостных повреждений в опасных сечениях детали. Главной причиной, вызывающей накопление повреждений, является повышение дополнительных нагрузок на вал из-за несоосности опор, появляющихся в результате деформаций блока и вала, неравномерного износа вкладышей подшипников и т.д. Коленчатые валы, восстановленные наплавкой под легирующим флюсом, имеют предел выносливости 95 МПа, что составляет 79% от новых.

Основной причиной низкой усталостной прочности наплавленных ва-

лов является то, что в переходной зоне на галтелях действуют крайне неблагоприятные растягивающие напряжения, которые снижают пределы выносливости деталей. Наличие в зоне галтелей пор, трещин и других дефектов усиливает концентрацию напряжений, что также не позволяет достичь значений пределов выносливости новых деталей.

Стальные коленчатые валы, восстановленные электролитическим хромом, имеют предел выносливости 90 МПа, т.е. такой же, что и у перешлифованных на шестой ремонтный размер валов. Результаты испытаний показали, что хромирование не приводит к дополнительному снижению выносливости предельно изношенных валов. Слой хрома не является дополнительным концентратором напряжений, так как галтель при восстановлении шейки не подвергается хромированию, а разрушение вала начинается от галтели и затем распространяется в тело щеки.

Электролитическое хромирование, способствуя повышению эксплуатационных свойств восстановленных деталей, приводит, как было показано выше к снижению выносливости стали. Однако для конкретных деталей это снижение может быть значительно уменьшено или вовсе исключено, если принять специальные меры как было указано выше, например, не подвергать хромированию места зарождения усталостных трещин.

Главным недостатком процесса гальванического осаждения хрома является относительно низкая его производительность и высокая энергоемкость, обусловленные главным образом низким выходом металла по току. Из множества известных к настоящему времени способов хромирования, в растворах шестивалентных соединений хрома наиболее перспективными, как показали исследования, являются т. н. холодные электролиты. Однако наиболее производительными электролитами из этого направления являются электролиты типа «Хромиспел», которые остаются наименее изученными, главным образом в области физико-механических свойств хромовых покрытий, в т. ч. влияние процесса хромирования и осаждаемых покрытий на выносливость стали и реальных деталей машин.

В работе предпринята попытка восстановить в определенной мере

вышеуказанный пробел и определить меру и некоторые закономерности влияния хромовых покрытий на циклическую прочность стали и реальных деталей ДВС (коленчатых валов).

Влияние хромовых покрытий на выносливость стали и реальных деталей определялась путем испытания. Циклическую прочность стальных образцов диаметром 10 мм, изготовленных из стали 45, определяли, как описано выше на машине МУИ-6000.

Образцы из стали изготавливались в соответствии с ГОСТ 1050-88 НРС 52-62.

Оценка выносливости коленчатых валов двигателя А 41 осуществлялась путем испытания их секций, содержащих одну шатунную и две коренные шейки (для захвата в машине), при эластичной схеме нагружения на усталостной машине типа УП-50 (конструкции ЦНИИТМАШ). С целью предотвращения поломок в захватах, вызванных концентрацией напряжений, в местах защемления и развития (в контактных зонах) коррозионных процессов, посадочные места упрочнялись обработкой шариком.

Усталостные испытания проводили ускоренным методом Локатти и длительным (по Велеру —ГОСТ 25.502-79).

База испытаний — $5 \cdot 10^6$ циклов. Действующие напряжения в опасном сечении коленчатого вала (щеке) рассчитывались по формуле:

$$\sigma = (P \cdot l / W_x), \text{ МПа}$$

где: P — нагрузка, Н; l — расстояние от точки приложения нагрузки до опасного сечения, мм; W_x — момент сопротивления изгибу, мм³.

Хромирование стальных образцов и шеек коленчатых валов осуществлялось в электролите типа Хромиспел, состав которого описан выше. Толщина хромовых покрытий составляла $0,2 \pm 0,02$ мм (после окончательной механической обработки). Подготовка всех образцов перед хромированием проводилась по общеизвестной схеме. В некоторых опытах проводилась предварительная пескоструйная обработка поверхности перед хромированием.

Результаты испытаний обрабатывали методами математической статистики на ЭВМ СМ-1840. Результаты отдельных измерений определяли как среднеарифметическое значение, а графики строили по этим значениям, в ряде случаев сглаживали по методу наименьших квадратов.

Для оценки влияния технологических' факторов хромирования на предел выносливости восстановленных коленчатых валов исследования проводились в два этапа.

На первом этапе выявлялись режимы хромирования, в наименьшей степени снижающие выносливость стали, а на втором этапе при благоприятных режимах хромирования восстанавливались и испытывались шатунные шейки коленчатых валов.

Разработанная нами технология и оборудование позволяет наносить хромовые покрытия на шейки коленчатых валов различных модификаций и типоразмеров автотракторных двигателей. В этой связи нами был взят для испытания коленчатый вал тяжело нагруженного двигателя А-41.

Предыдущие исследования по оценке производительности процесса хромирования и микротвердости покрытий позволили принять в качестве переменных факторов плотность катодного тока D_k (x_1) и температуру электролита $t^{\circ}\text{C}$ (x_2). Был поставлен и реализован двухфакторный эксперимент по плану центрального ротатбельного планирования (ЦРП), обеспечивающий независимость оценки отклика {выхода) от направления оси, проходящей через центр плана.

При этом плотность катодного тока изменялась в пределах $100 \dots 200 \text{ A/дм}^2$ (для кодированных уровней $x_1 = \pm 1$), а температура электролита изменялась в натуральных единицах от 20° до 50°C

(для кодированных уровней $x_2 = \pm 0,87$).

Испытания показали, что предел выносливости стали 45 без хромового покрытия составляет 250 МПа, что практически совпадает с литературными данными.

В результате расчета на ЭВМ получили уравнение регрессии:

$$Y_T = 183,793 + 2,33x_1 - 1,448x_2 + 0,58x_1x_2 - 17,44x_1^2 - 4,23x_2^2 \quad (5.1)$$

Методом статистического анализа определялась дисперсия воспроизводимости $S_b^2 = 1,47$ и коэффициенты ошибок при факторе воспроизводимости $f_b = 3$. После исключения незначимых коэффициентов уравнение (5.1) приняло вид:

$$Y_T = 183,793 + 2,33x_1 - 17,44x_1^2 - 4,23x_2^2 \quad (5.2)$$

Дисперсия адекватности уравнения регрессии равна:

$$S_{ag}^2 = 3,535 \text{ при факторе адекватности } f_{ag} = 10 - 4 = 6.$$

Проверку адекватности модели (5.2) производили при помощи критерия

$$F_p = S_{ag}^2 / S_b^2 = 1.632 < F(\alpha, f_a, f_b) = 8.94$$

Таким образом, модель (5.2) адекватно описывает влияние исследуемых факторов на выносливость хромированной стали для уровня значимости $\alpha = 0,05$.

Анализ полученной модели показывает, что минимальное снижение выносливости стали (на 26%) наблюдается при ее хромировании по режимам, находящимся в центре плана, т. е. при $D_k = 150 \text{ А/дм}^2$ и $t = 35^\circ\text{С}$. Такое же снижение циклической прочности стали наблюдается при хромировании в холодном саморегулирующемся электролите. Хромирование стальных образцов в горячих электролитах хромирования (стандартного и саморегулирующегося типа) приводит к большему снижению выносливости стали [79].

Вариация катодной плотности тока и особенно температуры электролита весьма мало сказывается на изменение предела выносливости хромированной стали в отличие от традиционных методов хромирования [35].

Это связано, вероятно, с тем, что действие хлор-иона в электролите превалирует над режимами электролиза на уровне процесса электрокристаллизации, способствуя формированию такой структуры и дисперсности хромовых покрытий, которые практически мало изменяются как от катодной плотности тока, так и от температуры электролита.

Пескоструйная обработка стали перед нанесением хромовых покрытий несколько повышает (до 190 МПа) ее предел выносливости.

На втором этапе были проведены усталостные испытания натуральных коленчатых валов двигателя А-41 различных состояний (новых, изношенных до 4.-го рем. размера, а также восстановленных хромированием до 3-го ремонтного размера при рабочих режимах электролиза).

Для более достоверного определения пределов выносливости указанных серий коленчатых валов испытания проводились как по методу Локатти, так и по методу Велера.

Полученные результаты испытаний по методу Локатти показали, что выносливость новых коленчатых валов двигателя А-41 равна 125 МПа, изношенных до Р4 коленчатых валов — 87,5 МПа и хромированных до Р3 (толщина хромового слоя 0,2 мм)— 92,5 МПа. Таким образом хромирование шеек коленчатых валов не приводит к дополнительному снижению их выносливости. В нашем случае наблюдается даже некоторое повышение предела выносливости хромированных отрезков коленчатых валов, что, как показали расчеты, укладывается в пределах допустимой ошибки опыта. Сохранение предела выносливости хромированного вала на уровне нехромированного объясняется тем, что галтели шеек, как указано выше, не подвергаются гальванообработке (в соответствии с разработанной нами оснасткой и технологией) и остаются, таким образом, без покрытия.

Анализ изломов коленчатых валов показал, что усталостные трещины появляются на галтели на расстоянии 4...5 мм от края хромового покрытия и разрушение происходит по щеке, повторяя картину эксплуатационных разрушений. Таким образом, становится понятным, почему изношенные и восстановленные хромированием коленчатые валы имеют практически равные пределы выносливости.

Контрольные испытания (по Велеру) показали, что пределы выносливости изношенных и восстановленных коленчатых валов А-41 практически совпадают между собой и составляют 92...93 МПа, не отличаясь

от данных, полученных по методу Локатти.

Изучение конструкторско-технологических особенностей и условий работы автомобильных коленчатых валов показывает, что существующие способы их восстановления не во всех случаях обеспечивают в процессе эксплуатации требуемую надежность и работоспособность. Видная роль в решении этих задач принадлежит электролитическому хромированию, внедрение которого, как показывает практика, во многих случаях сопровождается увеличением долговечности восстановленных сопряжений и деталей.

Разработанная технология восстановления коленчатых валов двигателя ЗИЛ-130 хромированием возвратноструйным способом в силу конструктивных их особенностей не может быть признана окончательной без ее проверки в условиях эксплуатации. Для получения данных о реальной работоспособности восстановленных коленчатых валов двигателя ЗИЛ-130 электролитическим хромированием (в холодном саморегулирующемся электролите) проводились эксплуатационные испытания 16 автомобилей, работавших в хозяйствах Ставропольского края и Республике Молдова.

Объективная интерпретация данных эксплуатационных испытаний позволила не только оценить сравнительную износостойкость восстановленных валов, но также произвести расчет показателей надежности сопряжения. Установленные оценки гамма-процентных ресурсов и вероятностей безотказной работы восстановленных коленчатых валов рассматривались как наиболее достоверные критерии их работоспособности. Определение гамма-процентных ресурсов производилось при безотказности $P(T) = 0,95$, а вероятности безотказной работы - при нормативном пробеге автомобиля ЗИЛ-130 в течение межремонтного срока службы 110 тыс. км [80]. Перед началом производственной эксплуатации автомобилей капитально отремонтированные двигатели с восстановленными коленчатыми валами обкатывали по 30-часовой программе. Обкатка не снижала дорожно-экономические показатели двигателя ЗИЛ-130 при движении автомобиля с грузом и без него, которые соответствовали техническим условиям на их ремонт. После окончания производственных испытаний (пробег автомобилей составлял 93...139 тыс. км) кон-

трольные двигатели разбирали, цилиндро-поршневую группу, вкладыши и коленчатые валы подвергали осмотру, а последние по ГОСТ 14846-81. Износ хромовых покрытий оценивали среднемаксимальным значением по десяти измерениям. По данным эксплуатационных испытаний определяли по А. С. Проникову [81] для каждого автомобиля среднюю скорость изнашивания $K_{ср}$ ($\text{мкм}/10^3 \text{ км}$) и среднее квадратичное отклонение скорости изнашивания S_K ($\text{мкм}/10^3 \text{ км}$). Проверка подтвердила нуль-гипотезу об однородности дисперсий скорости изнашивания шатунных шеек

($G = 0,2572 < G_{\text{табл}} = 0,3439$). Дальнейшие исследования показали, что однородность дисперсий может быть принята при исключении лишь одного из поступивших на контрольный осмотр двигателей (автомашина ММЗ-555, государственный номер 91—56 МДН). Поэтому для коренных шеек определяли средневзвешенные дисперсии и средние по данным испытания пятнадцати машин, а для шатунных — по всем машинам. При определении показателей надежности коренных шеек одновременно рассматривались отдельно данные по восстановленному коленчатому валу автомашины МДН 91—56.

Предэксплуатационная обкатка двигателей позволила предположить, что изнашивание коленчатых валов протекало большей частью в зоне нормального износа. На изнашивание сопряжения коленчатый вал-вкладыш в реальных условиях эксплуатации оказывает влияние большое число случайных факторов, которые не обнаруживают доминирующего влияния. В этих условиях правомерным является предположение о нормальном распределении скорости изнашивания хромовых покрытий.

Так как характеристики распределения скорости изнашивания хромированных коленчатых валов оценивались по малой выборке, то расчет показателей надежности изнашивающегося сопряжения производился по формулам, содержащим только выборочные оценки параметров [82]:

$$P(T) = 0,5 + O \left\{ \frac{U_{\max} - \left[\bar{K}_{cp} + t(\gamma, n-1) \frac{S_k}{\sqrt{n}} \right] T}{T \frac{\sqrt{n-1} \cdot S_k}{\sqrt{\chi^2_{(1-\gamma; n-1)}}}} \right\} \quad (5.3)$$

$$T\gamma_p = \frac{U_{\max}}{\bar{K}_{cp} + t_{(\gamma; n-1)} \frac{S_k}{\sqrt{n}} + \frac{Z_p \sqrt{n-1} \cdot S_k}{\sqrt{\chi^2_{(1-\gamma; n-1)}}}} \quad (5.4)$$

где $P(T)$.— вероятность безотказной работы; U_{\max} — предельно-допустимый износ шеек за один межремонтный период; \bar{K}_{cp} — среднее значение скорости изнашивания; $t(\gamma; n-1)$ —случайная величина, распределенная по закону Стьюдента с $n-1$ степенями свободы (односторонняя оценка с доверительной вероятностью γ ; S_k — среднее квадратичное отклонение скорости изнашивания; n — объем выборки; T — межремонтный ресурс в км пробега; $\chi^2(1-\gamma, n-1)$ — односторонние оценки квантилей распределения хи — квадрат; Z_p — квантиль нормированного нормального распределения; $T(\gamma)$ — гамма-процентный ресурс.

Зависимости (5.3) и (5.4) использовались для оценки показателей надежности восстановленных хромированием шеек коленчатых валов.

В табл. 5.1 приведены обработанные данные эксплуатационных испытаний: оценки средней скорости изнашивания, среднеквадратичного отклонения, девяностопятипроцентные ресурсы и вероятность безотказной работы для нормативного межремонтного ресурса ($T=110$ тыс. км).

Анализ проведенных эксплуатационных испытаний показывает (табл. 5.1), что хромированные коленчатые валы, установленные на автомашинах ЗИЛ-130 и ММЗ-555, надежно работают в течение межремонтного срока службы. Расчет ресурса производился для двух случаев: при средних значениях скорости изнашивания K_{cp} и среднеквадратичного отклонения S_k (данные в числителе) и при наибольших значениях скоростей изнашивания и рассеяния (данные в знаменателе).

Таблица 5.1 Показатели надежности хромированных коленчатых валов двигателя ЗИЛ-130 по данным эксплуатационных испытаний.

Наименование шеек	\bar{K}_{cp} $\frac{MKM}{10^3 KM}$	S $\frac{MKM}{10^3 KM}$	U_{max} MKM	$T(0,95)$ KM	$P(T=135)$	$P(T=110)$
Шатунные	0,1306	0,02604	20	135701	0,5160	0,6950
				92541		
Коренные	0,2083	0,0232	35	141952	0,7123	0,9278
				121563		
Коренные двигателя автомобиля 91-56 МДН	0,1850	0,04327	35	136635	0,5987	0,7519
				97490		

Исследования показали, что по износостойкости хромовые покрытия из холодного саморегулирующегося сульфатно-кобальтового электролита сравнимы с покрытием из универсального электролита. Значительным преимуществом новых покрытий является тот факт, что изменение катодной плотности тока в пределах 90 -200 А/дм², т.е. во всем рабочем диапазоне плотностей тока практически не влияет на износостойкость пары трения. Анализ экспериментов позволяет заключить, что детали, восстановленные хромированием в новом электролите, обладают такой же износостойкостью, как и детали, хромированные в универсальной ванне. Износостойкость хромовых покрытий, полученных возвратноструйным способом из холодного электролита, сравнивалась с износостойкостью стали 45, закаленной с нагрева ТВЧ, высокопрочным чугуном (ВЧ 50) и хромовых покрытий, полученных в стационарных условиях. Продолжительность испытаний - 100 часов. Применительно к гильзам цилиндров двигателей износ хромовых покрытий определялся на видоизмененной машине ЦНИМПС.

Сравнительная оценка износостойкости хромовых покрытий, полученных анодноструйным способом и чугуна СЧ 21, закаленного с нагрева ТВЧ осуществлялась при удельном давлении 7,0 МПа в условиях трения скольжения со скоростью 450 двойных ходов в минуту. Ускоренные стендовые испытания гильз, восстановленных хромовыми покрытиями, осуществлялись на двигателе Д-50 при абразивном изнашивании по методике НАТИ 0НІЗ-164-66. Исследования износостойкости в лабораторных условиях показали, что интенсивность износа пористого хрома в 3 - 3,3 раза меньше нехромированного чугуна. Максимальной износостойкостью обладают покрытия пористого хрома, полученного при плотностях тока 130 - 150 А/дм². Результаты ускоренных стендовых износных испытаний свидетельствуют о том, что износостойкость гильз, восстановленных хромовыми покрытиями, выше износостойкости серийных гильз в 2,4 ... 2,7 раза (рис. 5.24).

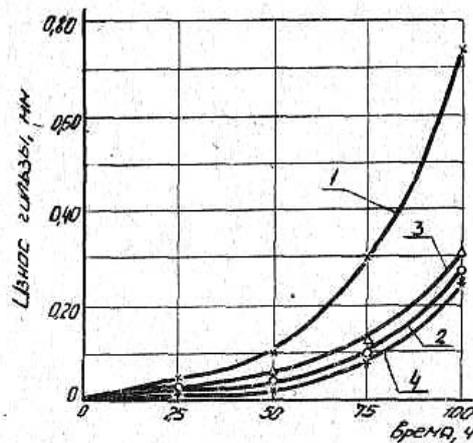


Рис. 5.24. Износ гильз цилиндров при ускоренных стендовых испытаниях: 1 - серийные; 2 - хромовые покрытия с канальчатой пористостью; 3 - гладкие хромовые покрытия; 4 - хромовые покрытия с механической пористостью.

Результаты сравнительных испытаний на износ различных материалов в паре с алюминиево-оловянистым сплавом (рис. 5.25) показали, что в принятых условиях трения наиболее износостойкими являются хромовые покрытия, полученные стационарным и возвратноструйным способами.

Натурные эксплуатационные испытания гильз и коленчатых валов, восстановленных хромовыми покрытиями, показали, что их износостойкость в 2,2...3

раза выше серийных, что достаточно хорошо согласуется с результатами ускоренных стендовых испытаний.

i , мг/см²

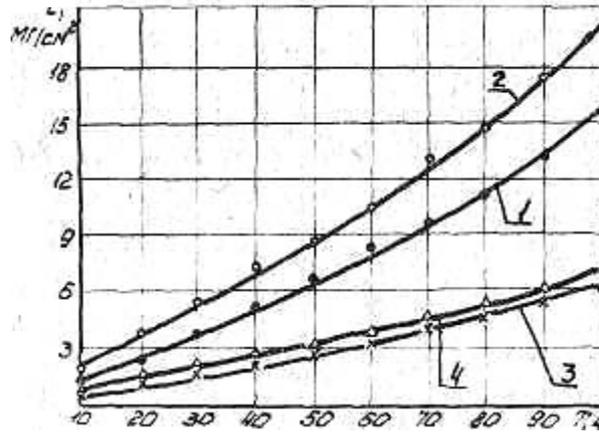


Рис. 5.25. Износ различных материалов в паре с алюминий-оловянистым сплавом: 1 - сталь 45, закаленная с нагрева ТВЧ; 2 - высокопрочный чугун Вч 50; 3 - хром, полученный возвратноструйным способом; 4 - хром, полученный в стационарных условиях.

Одним из основных критериев оценки надежности восстановленных гальванопокрытиями деталей является их износостойкость. Как показано выше, вопросам износостойкости слоев металла, осажденных гальваническими способами, посвящено множество работ, в которых показана целесообразность применения электролитических покрытий для восстановления изношенных поверхностей сопряженных деталей. Износ гальванических покрытий зависит от условий их электрокристаллизации, которые определяют структуру осажденного металла. При этом значительную роль играют включения в покрытия посторонних веществ, которые ослабляют силы связи между кристаллитными зернами, а также способствуют увеличению хрупкости осадков. Условия эксплуатации машин и работы отдельных сопряжений весьма разнообразны, а в случае нанесения покрытий на поверхность одной из сопряженных деталей сопряжения условия их работы еще больше изменяются. Так, например, мягкие осадки электролитического железа ($H_{\mu} = 2000 \dots 3000$ МПа) обладают максимальной износостойкостью в паре с

серым чугуном в условиях обильной и граничной смазки. В то же время нашими исследованиями установлено, что такие покрытия фактически неработоспособны в паре с цементированными и закаленными сталями (HRC 58-62) при тех же условиях работы. Отсюда следует необходимость выбора не только материала покрытия, но и режимов осаждения его при работе в паре с конкретным контртелом.

В автомобилях, тракторах и других машинах большое количество сопряжений работает при высоких нагрузках и изготавливается из малоуглеродистых сталей с последующей цементацией и закалкой. Статистические данные показывают, что величина предельного износа таких сопряжений не превышает 0,1—0,26 мм. Поэтому рационально восстанавливать указанные сопряжения гальваническими покрытиями, а вопрос целесообразности их применения будет решен более полно при наличии результатов сравнительных исследований износостойкости осадков, полученных из различных электролитов при соответствующих условиях электролиза.

Испытаниям подвергались покрытия, полученные в следующих электролитах при соответствующих условиях электролиза (по данным авторов [113]):

а) хлористом электролите железнения с содержанием 400 г/л $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при использовании периодического тока с обратным регулируемым импульсом (ПТОРИ);

б) универсальном электролите хромирования состава, г/л: CrO_3 — 250; H_2SO_4 — 2,5;

в) в холодном саморегулирующемся электролите хромирования состава, г/л: CrO_3 — 400; CaCO_3 — 60; $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 18-20.

Исследования проводились на машине СМЦ-2 в условиях граничного трения при скорости скольжения трущейся пары 0,925 м/с. В качестве образцов служили ролики диаметром 39,6 мм и шириной 20 мм, изготовленные из стали 20Х, цементированные и закаленные до HRC 58-61. Эти ролики наращивались электролитическими покрытиями, толщина которых после механической обработки составляла 0,2 мм.

Контртелом служила колодка из стали 20ХНМ, цементированная и закаленная до HRC 60-63, площадь контакта которой составляла 1 см^2 .

Эталоном сравнения являлась пара трения: ролик (сталь 20Х, цементированная и закаленная до HRC 58-61) — колодка (сталь 20ХНМ, HRC 60-63). Граничное трение и окислительное изнашивание обеспечивалось равномерной подачей к поверхности трения гипоидной смазки ТС-14,5. Точная подача масла из капельницы регулировалась игольчатым клапаном и микрометрическим винтом. Колодка закреплялась в плавающей обойме, обеспечивающей максимальное прилегание трущихся поверхностей и лучшее распределение внешней нагрузки.

Исследованиями установлено, что значительное влияние на величину износа ролика оказывают материал покрытия, а также условия электролиза, при которых они получены (рис. 5.26). При этом зависимости величины износа от времени работы пары ($i=f(T)$) носят линейный характер.

Результаты экспериментальных исследований показали, что наибольшей износостойкостью обладают покрытия, полученные в холодном саморегулирующемся электролите с ионами кобальта при температуре электролита 22°C и катодной плотности тока 120 А/дм^2 .

Интенсивность износа этих покрытий при нагрузке $P = 10 \text{ МПа}$ составляет $0,4 \text{ мг}$ за 10 часов работы пары (рис. 5.26). Незначительно отличается величина *износа* хромовых покрытий, полученных в универсальном электролите при оптимальных режимах электролиза. Потеря веса ролика за каждые 10 часов трения составляла $0,45 \text{ мг}$.

Исследования также показали, что железные ролики, работающие при тех же условиях, что и хромированные, обладают по сравнению с ними значительно меньшей износостойкостью. Сопоставляя результаты наших исследований с известными, видно, что наибольшей износостойкостью обладают электролитические железные покрытия, осажденные из хлористого электролита, с использованием ПТОРИ при следующих условиях электролиза: температура электролита 45°C ,

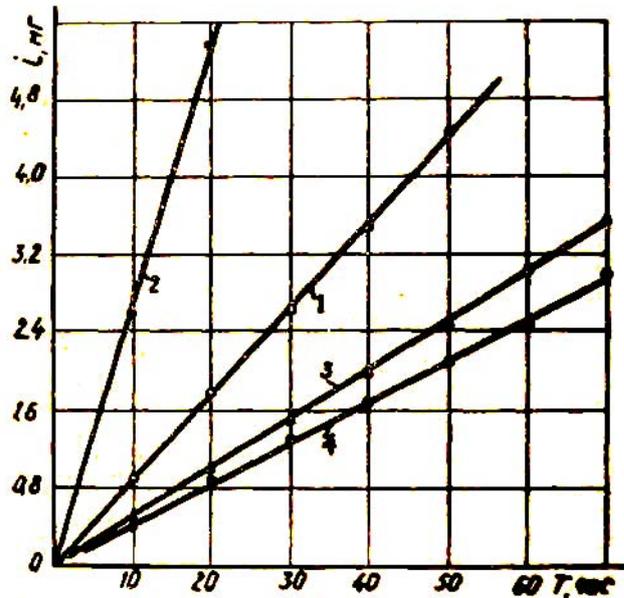


Рис. 5.26. Влияние продолжительности работы пар трения на величину износа электролитических покрытий, сопряженных со сталью 20ХНМ, цементированной и закаленной до HRC 60-63. Условия получения покрытий:

1- эталон сравнения из стали 20Х, цементированной и закаленной до HRC 58 – 61;

2 - железнение в электролите, содержащем FeCl_2 400 г/л при $\text{pH} = 0,8$, $t_{\text{ЭЛ}}=45^\circ\text{C}$, $D_{\text{к}}=50 \text{ А/дм}^2$, $\beta = 10$, $\alpha = 1,0$;

3 - хромирование в электролите состава, г/л: CrO_3 — 400, CaCO_3 — 60, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 18, $t_{\text{ЭЛ}}=22^\circ\text{C}$, $D_{\text{к}}=120 \text{ А/дм}^2$;

4 - хромирование в электролите состава, г/л: CrO_3 — 260, H_2SO_4 - 2,5, $t_{\text{эл}} = 60^\circ\text{C}$, $D_{\text{к}} = 55 \text{ А/дм}^2$.

$\text{pH} = 0,8$, катодная плотность тока — 50 А/дм^2 , показатель катодно-анодного отношения амплитудных значений составляющих тока

$\beta = D_{\text{кт}}/D_{\text{ат}} = 1$ и импульсов ($a = T_{\text{к}}/\tau_{\text{а}}$) $\alpha = 10$. Однако и у этих покрытий интенсивность износа составляет 2,7 мг за 10 часов работы (рис. 5.26, кривая 2). По известным данным, коэффициент трения пар с хромовыми покрытиями колеблется в пределах 0,3...0,08. В описанных экспериментальных исследованиях после приработки при внешней нагрузке 1МПа

формируется рельеф рабочих поверхностей трения, обеспечивающий весьма низкий коэффициент трения. Так, при нагрузке в 10 МПа коэффициент трения не превышает значения более 0,015. Это позволяет заключить, что пара хром-сталь 20ХНМ обладает высокими антифрикционными свойствами. Температура вблизи зоны трения не превышает 35°С.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что высоконагруженные автотракторные детали, а также детали других машин целесообразно восстанавливать электролитическими хромовыми покрытиями. Наряду с этим высокая скорость осаждения металла в холодном саморегулирующемся электролите, превышающая скорость осаждения в универсальной ванне в 5—10 раз, а также постоянство физико-механических свойств получаемых покрытий в широком диапазоне плотностей тока (от 90 до 200 А/дм²), дает возможность рекомендовать его для широкого практического применения.

Установленные экспериментально закономерности изнашивания покрытий согласуется с теорией внешнего трения и износа Б. И. Костецкого.

Учитывая существенные недостатки процесса хромирования и свойств хромовых покрытий (низкая рассеивающая способность электролита и связанная с этим высокая неравномерность осаждения металла, интенсивное дендридообразование при толщинах осадка более 0,1 мм, высокая трещиноватость покрытий и др.), рассмотрим возможности управлять основными свойствами электролитического хрома давлением газов над поверхностью электролита.

Электроосаждение хрома всегда сопровождается обильным выделением водорода на катоде. При этом доля тока, расходуемая на его выделение, составляет 60...80% от общего потребления.

Громадное количество адсорбированного на поверхности катода атомарного водорода удаляется из-под катодной пленки путем рекомбинации в молекулы и образования пузырьков, которые некоторый период времени, оставаясь прилипшими к поверхности катода, экранируют ее и вызывают неравномерный рост металла. Кроме того, плотно сидящие пузырьки оставляют на

гальваническом осадке ячейки, портящие покрытие.

Не вникая в суть многих слагаемых сложного и не до конца изученного процесса электроосаждения хрома, рассмотрим возможные процессы, связанные с образованием и удалением газообразного водорода и формированием металлического покрытия. Анализ реакции катодного выделения водорода на различных металлах, по мнению А.Н. Фрумкина и др. [59] указывает на необходимость учета заполнения поверхности адсорбированным водородом. Избыточная поверхностная концентрация водорода на поляризуемой поверхности вызывается замедленной стадией удаления водорода и способствует диффузии водорода через металл. Вероятно, подобный механизм реализуется при электроосаждении хрома, поскольку опытным путем установлено наличие в хромовом покрытии водорода, количество которого колеблется в широком интервале (от 1 до 200 мл/г металла) в зависимости от условий электролиза, особенно от величины пульсации выпрямленного тока.

Известно также [59], что давление газа в пузырьке

$$P_r = P_a + \frac{2\sigma_{23}}{R}; \quad (5.5)$$

где P_a - сумма атмосферного давления над раствором и гидростатического давления возле пузырька;

σ_{23} – поверхностное натяжение на поверхности раздела раствор – газ;

R - радиус кривизны поверхности пузырька в его вершине (случай, когда пузырек сидит на горизонтальной поверхности электрода).

Уравнение (5.5) указывает на то, что при снижении атмосферного давления над раствором электролита снижается давление в пузырьке, следовательно, уменьшается объем пузырька, его размеры, краевой угол смачивания, периметр прикрепления пузырька к поверхности катода. Это приводит к уменьшению силы прилипания пузырька к поверхности металла, а силы гидростатического подъема отрывают от поверхности и более мелкие пузырьки, не давая им разрастаться. В этих условиях пузырьки водорода прибывают на поверхности катода меньший период времени и в меньшей степени водород проникает в покрытие. Степень заполнения поверхности катода водородом уменьшается,

что создает благоприятные условия для более равномерного осаждения и образования более плотных покрытий. Увеличенное количество пузырьков водорода, отрываясь от катода, более интенсивно перемешивает катодную пленку, способствует увеличению диффузии от катода продуктов электрохимических реакций и подводу к катоду разрядоспособных ионов хрома.

Эксперименты показали, что в процессе хромирования в холодном саморегулирующемся электролите при снижении атмосферного давления над электролитом исчезает характерный туман (все пузырьки, включая мельчайшие, лопаются и их оболочки поглощаются раствором). Выделяющиеся газы (водород, кислород) находятся в безпузырьковом состоянии и выводятся вакуумным насосом в чистом виде.

Количество трещин в покрытии хрома снижается на порядок и более, прочность сцепления покрытий с подложкой увеличивается. Несколько возрастает выход металла по току, скорость осаждения и микротвердость покрытий.

Практически электролитический хром конкурентноспособен среди других ремонтных материалов как по эксплуатационным свойствам, так и по удельной стоимости единицы ресурса сопряжения. Однако, сам электрохимический процесс осаждения металлического хрома является очень несовершенным прежде всего в силу низкого КПД использования электрического тока. Это влечет высокие энергозатраты на единицу толщины покрытия.

В настоящее время этот показатель значительно улучшен за счет применения холодного саморегулирующегося электролита и составляет около 40% при сохранении высоких физико-механических свойств хромового покрытия. В определенной степени изучен и может найти практическое применение бессульфатый хлорсодержащий высококонцентрированный электролит с выходом металла по току 60...65%. Таким образом, энергозатраты на единицу толщины хромового покрытия ориентировочно могут быть сокращены в три раза.

Но на практике при хромировании реальных деталей действительное сокращение энергозатрат не столь внушительно. Следует учитывать тот факт, что рассеивающая способность электролитов хромирования достаточно низкая. В результате чего металлический хром распределяется вдоль цилиндриче-

ских поверхностей деталей (на валах, внутренних поверхностях гильз) неравномерно. Имеет место так называемый «краевой эффект», состоящий в том, что на кромках деталей осаждается более толстый слой хрома, чем в средней части хромируемых поверхностей. Как показали ранее проведенные исследования, эта неравномерность толщины осажденного хрома достигает значительной величины. В процессе окончательной механической обработки значительная доля осажденного покрытия удаляется для достижения требуемой точности размеров и геометрической формы хромируемых поверхностей. Кроме того, следует иметь в виду, что при толщинах покрытия свыше 0,1...0,15 мм поверхности хромируемой детали начинают покрываться металлическими наростами (дендритами), которые также подлежат удалению в ходе механической обработки. Причем, с увеличением толщины покрытия возрастает интенсивность роста дендритов. Это снижает эффект повышенного выхода хрома по току.

Исследования показали, что возможно осуществление электролиза с помощью технологического приема, обеспечивающего возможность значительного увеличения рассеивающей способности электролита, при котором ликвидируется неравномерность осаждения металла, что минимизирует энергозатраты и трудозатраты при окончательной обработке хромированных деталей. При этом устраняется «краевой эффект» и не требуется осаждение дополнительного объема хромового покрытия для создания увеличенного припуска на механическую обработку. Другим энергосберегающим фактором является отсутствие образования дендритов на поверхностях хромируемых деталей.

Вышеуказанный технологический прием состоит в том, что процесс осаждения хрома осуществляется при пониженном атмосферном давлении над электролитом (остаточное давление составляет 450...480 мм ртутного столба). При этих условиях, вероятно, изменяется кинетика осаждения хрома. Предполагается, что в результате измельчения выделяющихся пузырьков водорода и ускоренного их удаления, поверхность катода быстро оказывается свободной от пузырьковой пленки водорода. Степень заполнения поверхности катода водородом снижается, а это создает благоприятные условия для равномерного и плотного осаждения слоев хрома. Как показывают наблюдения, поверхность хро-

мового покрытия остается гладкой: без дендритов и «краевого эффекта» при значительной толщине покрытия (до 0,4мм). Уменьшение припуска на окончательную механическую обработку позволяет сократить время хромирования и сэкономить до 20% электроэнергии на сам процесс электролиза.

Таким образом, выход металла по току в электролитах хромирования, измеренный в лабораторных условиях на образцах с незначительной толщиной покрытий при обычном атмосферном давлении над электролитом, представляет собой сумму долей хрома, который остается на поверхности восстанавливаемой или упрочняемой детали, и части металлического хрома, который удаляется с поверхности детали в процессе механической обработки. При этом величина полезного покрытия составляет лишь часть того осадка, на образование которого расходовались электроэнергия и трудовые ресурсы. Применение же пониженного атмосферного давления над электролитом обеспечивает возможность полезного использования толщины получаемого покрытия практически полностью при минимальных потерях энергетических, материальных и трудовых ресурсов.

Установлено, что устройство для электролитического хромирования деталей машин при пониженном давлении с постоянной регулируемой циркуляцией электролита в зоне электролиза обеспечивает получение более качественных, износостойких, беспористых хромовых покрытий. В силу этих качеств они дают возможность повысить безотказность гидрооборудования машин и прецизионных пар дизельной топливной аппаратуры.

Многие детали гидрооборудования автомобилей, сельскохозяйственных и других машин и механизмов (золотники гидрораспределителей, штоки гидроцилиндров), дизельной топливной аппаратуры (плунжеры ТНВД) требуют повышенной точности изготовления и высокой чистоты обработки поверхностей для эффективной работы соответствующих сопряжений и узлов. Эти требования обусловлены спецификой работы гидроаппаратуры (высокая степень уплотнения сопряжений для исключения течи жидкостей при высоких давлениях и обеспечения высокой гидравлической плотности).

Другим важным требованием является высокая износостойкость сопрягаемых

деталей (сальников, манжет, уплотнительных колец и др.).

Для обеспечения этих требований на указанные детали гидрооборудования наносят слой электролитического хрома. Однако хромирование деталей в стандартном, да и в других, более прогрессивных и производительных электролитах, не в полной мере отвечает требованиям эксплуатации оборудования.

Несмотря на несомненно положительные свойства электролитических хромовых покрытий (высокая износостойкость, низкий коэффициент трения, обеспечивающий высокую стойкость против износа сопрягаемых деталей, высокая твердость и др.), они обладают существенным недостатком – являются трещиноватыми, причем трещины расположены как в направлении роста покрытия, так и вдоль поверхности покрытия и сообщаются между собой.

В условиях высоких гидравлических давлений на деталях гидрооборудования имеет место так называемая «течь по хрому» в силу наличия трещин в покрытиях. Это явление в определенной мере снижает функциональную эффективность хромированных деталей, в особенности тех, которые находятся под давлением жидкости продолжительное время или должны обеспечить гидравлическую плотность и не допускать утечку жидкости. Плунжерные пары ТНВД различных дизельных двигателей работают в импульсном режиме при частоте от 10 до 200 Гц в условиях вибрации двигателя, повышенных температур и при этом должны обеспечивать линейность характеристики дозирования топлива с отклонением не более 2...5%. В этих условиях течь по хрому дизельного топлива может существенно влиять на энергетические и экономические показатели двигателей и тягово – скоростные характеристики автомобилей.

В силу отмеченных особенностей проблема получения более плотного хрома (с минимальным количеством трещин или практически без них) является актуальной как для машиностроения, так и для восстановительной технологии.

Эта проблема может быть решена путем осуществления процесса электролитического хромирования при пониженном давлении. Было установлено [41], что данный метод позволяет получать более плотные хромовые покрытия, в которых количество пор и трещин многократно уменьшается, значительно улучшается рассеивающая способность электролита и увеличивается равномерность

осаждения покрытий.

Однако предложенное устройство для нанесения покрытий при пониженном давлении не обеспечивает непрерывную циркуляцию электролита в рабочей ванне (или ячейке при вневанном хромировании), что существенно снижает возможности и эффективность процесса.

Нами разработан усовершенствованный способ электролитического хромирования при пониженном давлении [112] с применением более производительного холодного саморегулирующегося электролита. Данный способ позволяет вести процесс осаждения хрома при регулируемом пониженном давлении и постоянной циркуляции электролита в зоне электролиза (в ванне или в ячейке для вневанного хромирования). Это позволяет постоянно обновлять электролит в зоне электролиза, стабилизировать температурный режим электролиза и тем самым получать покрытия улучшенного качества.

Установлено, что при этом способе хромирования увеличивается выход металла по току до 43%, микротвердость покрытий несколько увеличивается (до 10000 МПа), структура покрытий приобретает безтрещиноватый характер, металлический хром содержит незначительное количество водорода и другие посторонние частицы. Неравномерность толщины покрытий практически отсутствует.

Указанные особенности процесса хромирования при пониженном давлении обусловлены кинетическими изменениями вблизи поверхности катода. Пониженное давление газов над электролитом по сравнению с атмосферным ускоряет процесс диффузии адсорбированных атомов водорода по поверхности покрытия и образования мелких пузырьков, способствует их ускоренного отрыва от поверхности катода, что обуславливает уменьшение скорости диффузии атомарного и частично ионизированного водорода внутрь покрытия. В таких условиях образуется более плотный осадок хрома с меньшим количеством дефектов и практически без трещин, увеличивается прочность сцепления покрытий с подложкой и улучшается равномерность осаждения металла на сложно-профильных поверхностях (например, на кромках золотников гидрораспределителей, острых кромках торца и винтовых канавок плунжеров ТНВД и др. де-

талей). Толщина качественных покрытий достигает величины 0,5...0,6 мм, а припуск на окончательную механическую обработку деталей минимален.

Таким образом, предложенный способ позволяет упрочнить и восстановить детали гидрооборудования тракторов, автомобилей, землеройных и др. машин энергосберегающим методом ускоренного электролитического хромирования как ванным, так и неванными способами при пониженном давлении, получая при этом прочносцепленные безпористые хромовые покрытия.

ГЛАВА 6. Промышленная технология, технико-экономическая эффективность и экологическая безопасность восстановления и упрочнения деталей машин энергосберегающим интенсифицированным электролитическим хромированием.

Процесс наращивания изношенных деталей электролитическим хромом должен обеспечить получение покрытий с заданными физико-механическими (эксплуатационными) свойствами. Высокое качество покрытий может быть получено в результате тщательного соблюдения рекомендуемых технологических операций.

Технологический процесс восстановления деталей электролитическими покрытиями включает в себя следующие общие операции: очистку и мойку деталей, дефектовку, механическую обработку, монтаж деталей на подвесные устройства, изоляцию участков, не подлежащих покрытию, обезжиривание, анодную обработку и промывку водой, наращивание металла (хромирование), нейтрализацию и промывку водой, демонтаж деталей и удаление изоляции, контроль качества покрытия, обезводороживание, механическую обработку, консервацию и упаковку.

Очистка, мойка и дефектовка деталей.

Детали укладывают в сетчатый ящик, который устанавливают на стол моечной машины. Мойку производят при температуре 80—90°C щелочными или синтетическими растворами, рекомендуемыми ГОСНИТИ для мойки деталей тракторов и автомобилей. Предварительную мойку производят в моечных машинах общего назначения типа ОМ-4267, ОМ-961, ОМ-837, ОМ-947 или другого типа, применяемых на ремонтных предприятиях. При этом надо уделять особое внимание очистке отверстий, каналов, впадин. Внутренние поверхности деталей (шатунных, коленчатых валов и др.) можно промыть, применяя специальные приспособления, через которые горячий раствор подается под давлением.

Для очистки изделий, покрытых слоем окалина или нагара, кроме известных способов применяются дробеструйная обработка и обработка косто-

вочковой крошкой..

Дефектовку деталей производят путем осмотра и проверки необходимых размеров в соответствии с техническими условиями. Изношенные детали, подлежащие восстановлению, сортируют по группам в зависимости от величины износа, укладывают в специальную тару и транспортируют к месту механической обработки.

Механическая обработка

Механическая обработка изношенных деталей производится с целью удаления следов износа, придания им требуемой геометрической формы и получения необходимой шероховатости поверхности.

Для предупреждения образования наростов (дендридов) в процессе электролиза на острых кромках наращиваемых поверхностей следует делать фаски, закруглять острые кромки масляных и шпоночных канавок, при шлифовании сохранять имеющиеся галтели.

В ремонтном производстве механическая обработка деталей производится на шлифовальных станках по режимам, зависящим от свойств обрабатываемого металла.

При механической обработке необходимо обращать внимание на правильный выбор баз и правильную установку деталей. Несоблюдение этого правила может привести к браку при окончательной обработке покрытых деталей.

Важно также соблюдать режимы обработки, исключая прижоги и образование шлифовочных трещин. Особое внимание следует обращать на своевременную правку шлифовального круга. Шлифование следует производить при обильном охлаждении. Шероховатость поверхности после шлифования должна соответствовать не более Ra 0,63.

Детали после предварительной механической обработки сортируют по группам, укладывают в специальную тару и отправляют в гальванический цех (участок) для наращивания.

Механическая обработка восстановленных деталей в зависимости от твердости полученных покрытий производится чаще всего шлифованием, а также токар-

ной или фрезерной обработкой.

Для этой цели рекомендуются шлифовальные круги из электрокорунда твердостью СМ1-СМ2, зернистостью 16—25 на керамической связке.

Следует строго выдерживать рекомендуемые режимы шлифования, так как несоблюдение их вызывает появление в покрытиях шлифовочных трещин, ухудшающих эксплуатационные свойства деталей.

Режимы шлифования выбираются в следующих пределах: поперечная подача $S_n = 0,005 \dots 0,015$ мм/дв. ход; продольная подача $S_{np} = 2 \dots 10$ мм/об. изд.; скорость шлифовального круга

$V_{кр} = 20 \dots 35$ м/с; скорость вращения изделия $V_u = 10$ м/мии; расход смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) — не менее 15 л/мин.

Во время шлифования восстановленных деталей отвод СОЖ не допускается даже при осмотре детали и подводе круга.

Не допускается шлифование при неустановившемся вращении круга, а также отключении станка.

Механическая обработка гильз, восстановленных хромированием, производится путем хонингования. Для хонингования применяются бруски марки БКВ 13Х13Х150 РОЗТО24А6СМ17К1Б. Предварительное хонингование проводится брусками зернистостью 12—17, а окончательное — доводочными брусками.

Поверхность деталей после механической обработки должна быть без заусенцев, окалин, раковин, забоин, шлифовочных трещин и ожогов.

Монтаж деталей на подвесные устройства.

Загрузка деталей в электролитические ванны осуществляется при помощи специальных подвесных приспособлений, называемых подвесками (навесками).

Конструкции подвесок зависят от количества и конфигурации деталей, монтируемых на них. Подвесные приспособления должны обеспечить надежный и длительный электрический контакт со штангой и обрабатываемыми деталями. Это достигается закреплением деталей пружинными или винто-

выми зажимами. При этом нужно следить, чтобы детали не экранировали друг друга, а выделяющиеся газы удалялись с их поверхности беспрепятственно, не образуя газовых «мешков». Кроме Того, необходимо обеспечить удобство и быстроту монтажа и демонтажа деталей.

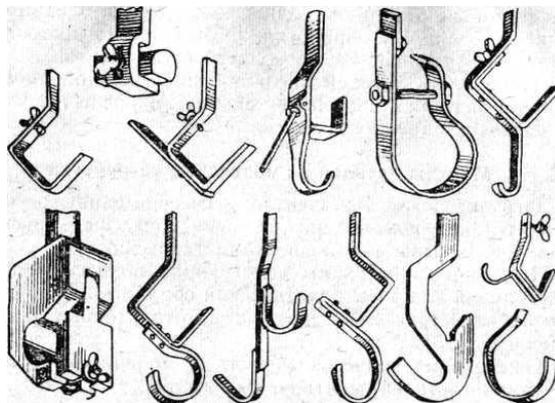


Рис. 6.1. Типовые подвесные крючки, применяемые при изготовлении подвесных приспособлений.

Подвесные приспособления снабжаются в верхней части крючками для подвешивания их на штангу (рис. 6.1). Крючки изготавливаются из меди и им придается форма, обеспечивающая контакт по трем линиям. Несмотря на малую величину электропроводности в качестве материала для подвесок рекомендуется применять сталь, так как при ее растворении в ваннах образуются наименее вредные примеси.

Для монтажа деталей необходимо изготавливать специальные монтажные столики с приспособлениями для крепления подвесных устройств. Монтаж деталей на подвесные приспособления в зависимости от их конструкции производится перед обезжириванием или после него. При изготовлении подвесных устройств необходимо учитывать удельную электропроводность токопроводящих элементов. Допустимая сила тока на 1 мм^2 площади поперечного сечения токопроводников принимается равной: для стали — $0,5 \dots 1,0 \text{ А}$; для латуни — $2,0 \dots 2,5 \text{ А}$; для меди — $2,5 \dots 3,0 \text{ А}$. Эти значения используются при ориентировочных расчетах.

С целью уменьшения явления «питинга», детали крепятся на подвесках таким образом, чтобы покрываемые поверхности были расположены по возможности вертикально.

Если монтаж деталей на подвесные устройства производится после их

обезжиривания, необходимо следить, чтобы подлежащие восстановлению поверхности не загрязнялись. Работать рекомендуется в резиновых перчатках, так как от прикосновения пальцев рук на поверхности деталей остаются жировые пятна. Одновременно с монтажом деталей крепятся экраны и дополнительные катоды.

Изоляция.

Поверхности, не подлежащие наращиванию, необходимо изолировать. Изоляция уменьшает потери электрического тока и повышает производительность ванн. Кроме того, она защищает от коррозии внутренние поверхности деталей, которые могут растравливаться в кислом электролите.

Изоляционные материалы должны быть устойчивыми против длительного действия на них горячих растворов, не растворяться в электролитах, чтобы не засорять их продуктами растворения, быстро высыхать, быть плотными, беспористыми, не образовывать пузырей, трещин, сохранять эластичность, обладать высокой диэлектрической проницаемостью, после нанесения покрытий легко сниматься с поверхности деталей.

В качестве изоляционных материалов применяются полихлорвиниловая изоляционная лента, хлорвиниловый лак ХВЛ-21 в сочетании с липкой полиэтиленовой лентой, цапон-лак, пластикат, целлулоид, плексиглас, резиновые и другие материалы.

Детали можно изолировать и с помощью съемных коробок, футляров и т. д., изготовленных из кислотостойких пластмасс. Такие съемные футляры являются частью подвесных приспособлений и используются многократно.

Перед монтажом деталей необходимо проверить состояние изоляции подвески и исправность контактирующих поверхностей на подвесных крючках, а также в местах установки и крепления деталей, при необходимости зачистить их. Конструкции различных подвесных приспособлений определяются формой деталей. Они должны иметь необходимое расчетное сечение, чтобы без нагрева обеспечивать подвод тока к покрываемой металлом детали, обеспечивать получение равномерного по толщине покрытия, не допускать экранирования поверхности деталей.

Участки подвесок, погружаемые в электролит, за исключением мест контактов, нужно изолировать химически стойкими материалами. Особенно тщательно изолируют медные элементы, так как медь интенсивно растворяется в электролитах и загрязняет их, что приводит к ухудшению качества покрытий и полному выходу электролита из строя.

Кроме того, необходимо обеспечить контакт с деталями и штангой ванны, а также прочное закрепление деталей.

Обезжиривание

Наличие на поверхности детали окисных и жировых пленок вызывает снижение прочности сцепления металлопокрытия, образование пористости и вздутий. Поэтому детали подвергают химическому или электрохимическому обезжириванию.

При химическом обезжиривании детали обрабатывают венской известью или горячим щелочным раствором. Венская известь представляет собой смесь окисей кальция и магния, без примеси окиси кремния. Известь разводят до кашицеобразного состояния и добавляют 1,5% едкого натрия или 3% соды. Венскую известь можно заменить смесью мелкомолотой гашеной извести и мела (на 2—3 части извести одна часть мела). Раствор извести наносят волосяной щеткой на поверхность детали и тщательно ее протирают. Затем известь смывают водой. Операцию повторяют 3—4 раза, добиваясь равномерного смачивания всей поверхности детали водой. После обезжиривания прикасаться руками к поверхности детали нельзя.

Обезжиривание известью требует большой затраты ручного труда, мало производительно и может быть рекомендовано лишь при невозможности применить менее трудоемкий способ.

Обезжиривание в горячих щелочных растворах основано на способности растительных и животных жиров при действии на них щелочи образовывать мыла, которые легко смываются горячей водой. Скорость химического обезжиривания возрастает с повышением температуры раствора, поэтому ванны нагревают до температуры 80—90° (табл. 6.1). Продолжительность обезжи-

ривания, в зависимости от степени загрязнения деталей, — от 15 до 60 минут.

Т а б л и ц а 6.1. Рекомендуемые составы растворов для химического обезжиривания щелочами

Степень замаслености деталей	Компоненты, г/л					Температура раствора, °С	Продолжительность обработки, мин.
	Тринатрийфосфат	Едкий натр	Жидкое стекло	Углекислый натрий	Сода кальцинированная		
Сильная	30-40	80	15	70-80	-	85-90	15-60
Умеренная	30-70	15	10-20	20-25	-	70-90	5-30
Слабая	6	10	10-20	-	4	85-90	2-15

Электрохимическое обезжиривание является наиболее целесообразным видом обезжиривания деталей машин.

При катодном обезжиривании в щелочном растворе околокатодный слой электролита обогащается ионами OH^- , которые вступают во взаимодействие с жирами и переводят их в мыла, а выделяющиеся пузырьки водорода механически отделяют от поверхности металла мелкие капли неомыляемых масел.

Однако водород оказывает и вредное влияние. Проникая внутрь поверхностного слоя металла, он вызывает водородную хрупкость. Во избежание наводороживания обезжиривание ведут 3—7 мин на катоде, а затем 1—2 мин на аноде, $D_a=10 \text{ А/дм}^2$.

При анодном обезжиривании в щелочном электролите удаление загрязнений с поверхности деталей происходит за счет выделяющегося на аноде кислорода. В этом случае нет опасности наводороживания поверхностных слоев металла, однако из-за меньшей щелочности в прианодном слое и меньшего объема выделяющегося кислорода процесс обезжиривания на аноде протекает медленнее.

Для электрохимического обезжиривания применяют раствор, содержащий: тринатрийфосфат— 30—50 г/л, углекислый натрий—30—35 г/л, едкий натр—15—20 г/л, жидкое стекло — 5—10 г/л. Температура раствора — 70—80°С, плотность тока — 10 А/дм², продолжительность процесса — 5—10

минут.

После обезжиривания детали промывают горячей (60—80°C) водой для растворения и удаления мыла, затем промывают в холодной воде. Хорошо обезжиренная поверхность полностью смачивается водой.

Количество одновременно обезжириваемых деталей определяется, исходя из полной загрузки источника тока.

Длина подвешного приспособления должна быть такой, чтобы нижняя грань укрепленной на ней детали не доходила до дна ванны на 180—200 мм, а верхняя грань детали была ниже зеркала раствора на 50—80 мм.

Анодная обработка

Одной из основных операций технологического процесса получения прочносцепленных покрытий является анодная обработка восстанавливаемых деталей. Она проводится с целью удаления с поверхности деталей тончайшей окисной пленки, образующейся на металле даже при кратковременном пребывании на воздухе и протравливания верхнего металлического слоя для выявления кристаллической структуры покрываемого металла.

Перед анодным травлением детали необходимо промыть в горячей воде, а затем — в холодной проточной воде.

Для различных металлов применяют разные режимы анодной обработки (табл. 6.2).

Таблица 6.2. Режимы анодной обработки некоторых металлов в 30% растворе серной кислоты при $T=20^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$

Металл	Вид термообработки	Анодная плотность тока, А/дм ²	Время обработки, с.
Сталь 45	Закалка в воде	60 – 65	35 – 40
Сталь 45	Закалка в масле	58 – 62	32 – 36
Сталь 45	Отпуск при $T=350^{\circ}$	55 – 63	25 ± 2
Сталь 40Х	Закалка в масле	45 – 50	25 – 28
Сталь 20	Цементовка + закалка в воде	60 – 70	40 ± 2
Сталь 65Г	Закалка	55 – 60	18 ± 3
СЧ 18 – 36	Отжиг	70 – 80	8 – 15
ВЧ 50 – 1,5	Закалка+отпуск	50 – 65	21 ± 2

Детали, подлежащие хромированию в холодном саморегулирующемся электролите, после обезжиривания также подвергаются анодному травлению (табл. 6.3) в растворе, содержащем 50% серной и 50% ортофосфорной кислот в соотношении 1 : 1 и имеющем температуру 18—25°C.

Незначительное повышение температуры электролита травления (более 25°) или детали нарушает указанный режим обработки и может привести к неудовлетворительному сцеплению. Правильно обработанная поверхность после анодного травления должна иметь характерный матовый тускло-серебристый цвет и быть свободной от следов травильного шлама и темных пятен.

Анодно обработанные детали подвергают тщательной промывке в холодной проточной воде. Качество травления проверяется по прочности сцепления металлопокрытий пробной партии деталей, после чего осуществляется необходимая корректировка режимов предварительной обработки. Для уменьшения количества брака по прочности сцепления, необходимо следить за тем, чтобы все детали разовой загрузки были протравлены одинаково хорошо. Операция по транспортировке деталей после травления и промывки (до загрузки их в основную ванну) следует производить быстро, не допуская высыхания травленной поверхности.

Для обеспечения надежной сцепляемости хромового покрытия с деталями, анодное травление (декапирование) производится в соответствующих ваннах хромирования непосредственно перед началом осаждения на них металла после операций обезжиривания и промывки в проточной воде. Режимы травления: температура электролитов— 20—55°, анодная плотность тока—30—60 А/дм², время травления — 30—60 с (в зависимости от материала детали и ее термической обработки).

Электрохимическое осаждение металлов

При загрузке ванны следят, чтобы между деталями было достаточное расстояние (10—15 см) и чтобы они не экранировали друг друга. Верхние концы деталей должны располагаться ниже уровня электролита на 5—10 см, а нижние — выше дна ванны на 10—15 см, так как на дне постоянно накап-

ливается шлам, который приводит к получению шероховатых или пористых гальванических покрытий.

Т а б л и ц а 6.3. Режимы анодной обработки деталей перед хромированием в холодном саморегулирующемся электролите

Наименование деталей	Металл, марка	Электрическое травление в р-ре кислоты		Декапирование в электролите хромирования	
		Время, мин.	Плотность тока, А/дм ²	Время, с	Плотность тока, А/дм ²
Плунжер топливного насоса, коленчатый вал, золотник гидрораспределителя	Сталь 45 закаленная	2,0 -2,5	60 – 90	50 – 60	60
Поршневой палец	Сталь 20Х цементованная, закаленная	2,0 -2,5	60 – 90	50 – 60	75 – 90
Плунжер топливного насоса, обратный клапан	Сталь ХВГ закаленная	2,0 – 2,5	60 – 90	60 – 70	90 – 100
Гильзы тракторных двигателей	Чугун СЧ 21- 40 закаленный, азотированный	-	-	85 - 95	70 - 80

Для предотвращения брака при хромировании необходимо:

- а) поддерживать постоянство температуры электролита и катодной плотности тока;
- б) следить за постоянством уровня электролита. При $t=60^{\circ}\text{C}$ с 1 м² зеркала ванны за 1 час испаряется 5 литров воды, и для восстановления потерь в нее добавляют воду из ванны улавливания электролита;
- в) следить за анодами, штангами и контактами, так как неисправный контакт вызывает повышение напряжения, нарушает распределение тока между деталями;
- г) контролировать и корректировать состав электролита, проверяя ежедневно по удельному весу и один-два раза в месяц по химическому составу в соот-

ветствии методом анализа и корректировки.

Хромирование.

Перед началом процесса в ванну завешивают аноды. Конструкция и форма анодов должны способствовать получению равномерного по толщине покрытия. Места соединения анода с крючком, а последнего с анодной штангой должны иметь надежный электрический контакт.

Для стабильной работы ванны хромирования необходимо, чтобы соотношение между площадями анодов и катодов было в интервале 1,5: 1...2: 1. Обычно применяют аноды, изготовленные из свинца. Во время декапирования они частично растворяются, но не переходят в электролит, а выпадают в виде нерастворенной соли — хромовокислого свинца. В саморегулирующемся электролите такие аноды интенсивно разрушаются, поэтому применяют аноды из сплава свинца с 10% оловом. Лучшие результаты получаются, если использовать аноды из тройного сплава (свинец — 86—79%, сурьма — 4—6%, олово—10—15%), особенно при высоких плотностях тока. В процессе электролиза они покрываются пленками перекиси свинца (темного цвета) и хромовокислого свинца (оранжевого цвета). С увеличением толщины эти пленки оказывают все возрастающее сопротивление прохождению тока, в связи с чем необходимо увеличить напряжение.

Образование хромовокислого свинца усиливается во время перерывов в работе. Поэтому при простоях ванны аноды следует извлечь из электролита, промыть и держать в ванне с проточной водой.

Аноды периодически очищают от пленки путем крацевания стальными щетками или специальными растворами. Свинцовые аноды хорошо очищать раствором, содержащим каустическую соду (80—120 г/л) и сегнетовую соль (80—100 г/л). Выдержка в растворе — до 30 минут с последующей промывкой в проточной воде. Если раствор подогреть до 50—70°C, время обработки сокращается до 10 минут.

Равномерность осадка хрома на поверхности детали зависит от формы анодов, конструкции подвешного приспособления и правильного их расположения в ванне. На равномерность покрытия влияют геометрические па-

раметры ванны, поэтому измерение равномерности покрытия необходимо производить опытным путем в каждом конкретном случае отдельно, изменяя расположение и размеры анодов.

В зависимости от конструкции деталей применяются плоские, круглые, штыревые, цилиндрические или фасонные аноды. Наиболее универсальными являются круглые штыревые аноды.

Длину анодов следует подбирать так, чтобы нижний край их был выше грани хромируемой поверхности на 20—30 мм. Если толщина покрытия в нижней части хромируемой поверхности больше, чем в верхней — аноды нужно укоротить, если наоборот — удлинить.

После завешивания анодов подготовленные к хромированию детали помещают в ванну и уточняют их взаимное расположение относительно анодов. Анодно-катодное расстояние должно быть в пределах 10—15 см.

Для выравнивания температуры (при хромировании в горячих электролитах) стальные и чугунные детали после загрузки в ванну выдерживают без тока в течение 2—3 мин. Процесс хромирования начинают сразу после декарпирования сменой полярности электродов с плотностью тока в 1,5 раза превышающей номинальную (при так называемом «толчке» тока) в течение 1—2 мин. В случае хромирования в сверхсульфатном и холодном саморегулирующемся электролитах давать «толчок» тока (при плотностях—120 А/м² и более) не обязательно. Применять его рекомендуется в начале процесса при хромировании сложнопрофилированных деталей, благодаря чему удается осадить хром на углубленных участках поверхности.

В процессе хромирования необходимо поддерживать постоянный режим электролиза. Отклонение температуры допускается в пределах 1—2°. Перерыв тока при хромировании в горячих и в холодных электролитах не допускается, так как при повторном наращивании, как правило, наблюдается отслаивание покрытия. В случае перерыва тока деталь подвергают повторному анодному травлению в течение 60 сек. (плотность тока 25—50 А/дм²) и только после этого продолжают хромирование. Осаждение хрома в

этом случае следует начинать с относительно низких катодных плотностей тока (но не ниже 30 А/дм²) и постепенно увеличивать их до установленной величины. Время хромирования деталей определяется необходимой толщиной покрытия и скоростью осаждения хрома. При износостойком хромировании в горячих электролитах скорость осаждения хрома с достаточной степенью точности может быть рассчитана по формуле:

$$V_{oc} = (0,8 \div 1,2) \cdot D_k,$$

где V_{oc} ~ скорость осаждения, мкм/ч;

D_k — катодная плотность тока, А/дм².

Значения коэффициентов тем больше, чем выше плотность тока и ниже температура электролита.

При хромировании в холодном саморегулирующемся электролите скорость осаждения металла определяют из выражения:

$$V_{oc} = 1,85 D_k.$$

После окончания хромирования выключают ток и поднимают детали, оставив их некоторое время над ванной для полного стекания электролита. Затем их ополаскивают в дистиллированной воде (в ванне для улавливания электролита).

Процесс восстановления изношенных шеек коленчатого вала и гильз цилиндров автотракторных двигателей анодноструйным хромированием в холодном саморегулирующемся электролите на установках ОГ-27447 и ОГ-27507 включает в основном все вышеописанные операции, однако имеет и некоторые особенности.

После механической обработки отверстия на поверхности шеек коленчатого вала забиваются свинцовыми заглушками (пробками) во избежание протекания растворов через масляные каналы.

Коленчатые валы подвергают электрохимическому обезжириванию и промывке в общей ванне на специально изготовленном для этой цели приспособлении, затем они монтируются на установку для гальванической обработки.

Чугунные гильзы после механической обработки обезжиривают элек-

трохимическим способом или венской известью, монтируют на установку ОГ-27507 и подвергают декапированию по режимам, указанным в табл. 6.3, и хромированию.

Опыт эксплуатации двигателей показывает, что для обеспечения повышенного срока службы сопряжения поршневое кольцо — гильза хромированная поверхность гильзы в силу плохой смачиваемости хрома должна иметь аккумулятор масла в виде пор. Пористые хромовые покрытия могут быть получены различными способами, из них более рациональными являются механический и электрохимический.

При механическом способе получения пористых хромовых покрытий на зеркало цилиндра наносятся углубления величиной 0,25—0,35 мм замкнутого типа при помощи специального накаточного приспособления (рис. 6.2) к расточному станку 278Н. Нанесение углублений осуществляется между расточкой (шлифованием) и доводкой (хонингованием) гильз.

Канальчатую пористость получают анодным травлением хромированной гильзы в рабочем электролите на установке ОГ-27507. По результатам эксплуатационных испытаний определены оптимальные режимы электролиза для восстановления изношенных гильз и коленчатых валов автотракторных двигателей: $D_k = 120 — 180 \text{ А/дм}^2$, скорость анодных струй — 80—100 см/с, анодно - катодное расстояние — 15—20 мм,

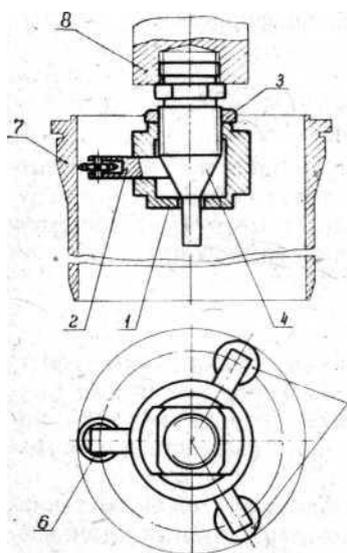


Рис. 6.2. Схема приспособления для накатки зеркала гильз: 1- корпус; 2- ползун; 3- контргайка; 4- нажимно (регулируемый) корпус; 5- упорный ролик; 6- рабочий многозубовый ролик; 7- гильза; 8- шпиндель

температура электролиза — 20—23°C, пористость покрытий: механическая (4%) или канальчатая (интенсивность анодного травления—150 А·мин/дм²).

Нейтрализация, демонтаж и консервация восстановленных деталей.

Демонтаж деталей рекомендуется производить на специальном монтажном столе. Вместе с деталями демонтируются дополнительные катоды и экраны. Хром, наросший на дополнительные катоды, счищается или стравливается в растворе соляной кислоты.

После демонтажа детали вторично нейтрализуются (по необходимости) и промываются в горячей воде в специальных корзинах.

Качество покрытий определяют, в первую очередь, по внешнему виду: покрытие должно быть гладким, без трещин, сколов, шелушения и подгаров. Сцепляемость покрытий с основным металлом проверяют легкими ударами молотка или шлифованием. Термообработка восстановленных деталей гальванопокрытиями, особенно хромовыми, проводится для удаления водорода. Термическую обработку хромированных деталей проводят в печи или в масле, нагрев их до 200—250°C в течение 1,5—2 часов с последующим охлаждением на воздухе.

Ниже приводятся результаты опытных и производственных разработок технологических процессов восстановления и упрочнения деталей машин как ванным способом (с полным погружением деталей в электролит), так и вневанным способом (с подачей электролита к месту нанесения покрытий).

В качестве примеров нами описаны технологии восстановления золотников гидрораспределителей гидросистем автомобилей, тракторов и других гидроприводов ванным способом.

Восстановление этих деталей путем соответствующего увеличения диаметра золотников является большим резервом снижения стоимости ремонта гидрораспределителей.

Таблица 6.4. неполадки в работе ванн хромирования и способы их устранения

Вид дефекта 1	Причина 2	Способ устранения 3
Отслаивание хромового покрытия непосредственно в ванне и при шлифовании	<p>Плохое обезжиривание поверхности, некачественное травление и декапирование</p> <p>Перерыв в подаче тока, искрение в контактах цепи, наличие покрытия на поверхности детали перед хромированием</p>	<p>Улучшить обезжиривание деталей, подобрать режимы травления и декапирования</p> <p>Исключить перерыв тока, зачистить контакты, снять хромовое покрытие</p>
Осадки темно-серого цвета	Заниженная концентрация сульфатов, высокая концентрация трехвалентного хрома	Добавить сульфат-ионы, проработать электролит при малой анодной плотности тока
Повышенная шероховатость хромового покрытия	<p>Недостаточно высокая чистота обработки детали, наличие глубоких рисок</p> <p>Наличие в ванне загрязнений и шлама (из-за применения некачественного свинца для анодов или нестойких изоляционных материалов, загрязнение ванны пылью, мелкими частицами</p> <p>Недостаточное количество сульфатов в растворе</p> <p>Загрязнение электролита ионами металлов, чаще железом</p> <p>Повышенное содержание трехвалентного хрома</p> <p>Низкая концентрация хромового ангидрида</p>	<p>Улучшить чистоту обработки поверхности</p> <p>Дать электролиту отстояться и декантировать его, не взмучивая шлам на дне ванны.</p> <p>Использовать для анодов чистый свинец или рекомендуемый сплав, детали повесить повыше</p> <p>Откорректировать электролит</p> <p>Разбавить электролит или подвергнуть его регенерации</p> <p>Проработать электролит при большой катодной и малой анодной плотностях тока</p> <p>Откорректировать электролит</p>
Шероховатость покрытия по краям деталей, крупные дендриты	Слишком высокая плотность тока по краям	Снизить плотность тока, по возможности использовать дополнительные катоды или экраны, закруглить края деталей
Углубление в покрытии	Наличие углублений на поверхности подложки	В некоторых случаях повторная механическая обработка основного металла позволяет избежать пористости хромового покрытия

Продолжение таблицы 6.4

1	2	3
Хром не осаждается на деталях или скорость осаждения мала	<p>Неправильное завешивание деталей</p> <p>Низкая плотность тока на деталях</p> <p>Плохой контакт детали с подвеской</p> <p>Высокая температура электролита хромирования</p> <p>Повышенное содержание Ca^{2+} в электролите</p> <p>Аноды покрыты плотной и толстой коркой хромовокислого свинца</p>	<p>Завесить детали таким образом, чтобы водород свободно удалялся с поверхности</p> <p>Повысить плотность тока или изолировать поверхность приспособления для хромирования</p> <p>Зачистит контакты</p> <p>Снизить температуру</p> <p>Откорректировать электролит</p> <p>Очистить аноды</p>
Покрытие серого цвета, сыпучее, шероховатое	<p>Высокое содержание трехвалентного хрома или железа и прочих загрязнений</p> <p>Слишком высокая плотность тока</p> <p>Снижение концентрации сернокислого кобальта</p> <p>Высокая плотность тока, низкая концентрация хромового ангидрида или высокая концентрация сульфатов</p>	<p>Откорректировать электролит по данным анализа, проработать для окисления $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$</p> <p>Снизить плотность тока</p> <p>Откорректировать электролит</p>
Образование подгаров на краях деталей	<p>Высокая температура электролита (выше 30°C)</p>	<p>Снизить температуру</p>
Повышенная твердость и хрупкость хромовых покрытий, плохо поддающихся механической обработке	<p>Слишком высокая (480 г/л) или низкая (200 г/л) концентрация CO_3</p> <p>Аноды покрыты плотным слоем пленки</p> <p>Слишком большое содержание трехвалентного хрома и железа в электролите</p>	<p>Откорректировать электролит</p> <p>Очистить аноды</p> <p>Проработать электролит или подвергнуть его регенерации</p>
Слишком большое напряжение на ванне	<p>Плохие контакты у анодов и подвески</p>	<p>Зачистить контакты</p>

Установлено, что для восстановления золотниковых пар всех размерных групп необходимо наращивать по наружному диаметру золотника слой толщиной 0,17—0,20 мм. При этом учитывается припуск на обработку золотников до хромирования, после хромирования, а также припуск на обработку отверстий в корпусе при исправлении их геометрии. Получение покрытия такой толщины предлагается производить хромированием в холодном саморегулирующемся электролите. Процесс хромирования при этом может вестись с катодными плотностями тока от 100 до 300 А/дм², что дает возможность получить скорость осаждения хрома соответственно 150—400 мкм/час. Твердость покрытия находится в пределах 8000—9000 МПа, что соответствует техническим требованиям чертежа золотника, а по износостойкости оно не уступает хромовым покрытиям, полученным в стандартном электролите.

Для разработки технологии восстановления золотников указанным методом нами были проведены эксперименты по определению режимов получения прочного сцепления покрытия с подложкой, обеспечению равномерного осаждения хрома на восстанавливаемые поверхности золотника, разработке конструкции подвешного приспособления для хромирования, а также по изоляции мест, не подлежащих хромированию.

Полученные результаты показали, что для данной детали (материал сталь 15Х с цементацией на гл. 0,7—1,2 и закалкой до $HR_c = 56...63$) прочность сцепления увеличивается, если перед хромированием произвести нагрев деталей до 350...400°С с последующим охлаждением на воздухе.

После термообработки производилось электрохимическое травление в смеси 30—50%-ных растворов серной и ортофосфорной кислот в отношении 1:1 при анодной плотности тока 60—100 А/дм² в течение 1,5—2 мин. Опыты показали, что после термообработки операция обезжиривания не является обязательной, так как при электрохимическом травлении полностью разрушается и снимается с поверхности окисная и другие пленки, и деталь приобретает характерный матовый цвет. При этом брака по причине недостаточ-

ной прочности сцепления не наблюдалось.

Обеспечение равномерного осаждения хрома на поверхности золотников осуществлялось за счет изменения, взаимного расположения анодов и катодов. Установлено, что наилучшая равномерность достигается при расположении нижних торцов анодов на 20—25 мм выше нижней кромки хромируемой поверхности. Соотношение поверхностей анода и катода составило 2:1.

В процессе экспериментов было установлено, что изоляция шеек между хромируемыми поясками нецелесообразна, так как неизолированные шейки служат проводящими экранами, которые уменьшают концентрацию силовых линий поля на острых кромках поясков и тем самым тормозят образование дендритов.

Для осуществления процесса хромирования золотников в производственных условиях ремонтного предприятия разработана конструкция подвешенного 5-местного приспособления, схема которого приведена на рис. 6.3

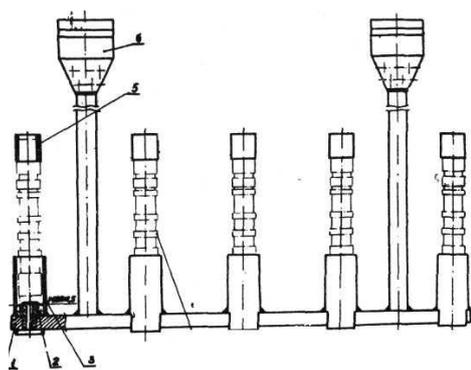


Рис. 6.3. Схема подвешенного приспособления для хромирования золотников гидрораспределителем Р75ВЗ:

1 – траверса; 2 – палец резьбовой; 3 – стакан экранирующий;
4 – золотник; 5 – втулка экранирующая; 6 – крюк.

Все наружные поверхности подвески изолировать полихлорвиниловой лентой, внутренние, кроме М 20х1,5, цапон-лаком.

Золотники в приспособлении крепятся при помощи имеющейся резь-

бы M20X1,5 на пальцы 2, чем обеспечивается надежный электрический контакт.

Положение золотников резьбовой частью вниз обеспечивает получение более равномерного покрытия на поясках различных длин, а также быстрый и полный слив жидкостей из внутренних полостей через отверстия в пальцах, что полностью исключает загрязнение растворов при переносе приспособления из ванны в ванну.

Изоляция верхней и нижней частей золотников осуществляется стаканом 3 и втулкой 5.

В результате проведенной работы разработан технологический процесс восстановления золотников хромированием в холодном саморегулирующемся электролите, который состоит из следующих операций:

1. Шлифовка на бесцентрово-шлифовальном станке (ЗГ184) до устранения следов износа.
2. Очистка деталей щеткой.
3. Отпуск в течение 60 минут при 350—400°С с последующим охлаждением на воздухе.
4. Монтаж деталей на подвеску.
5. Промывка в воде.
6. Электрохимическое травление в смеси серной и ортофосфорной кислот в течение 1,5—2 минут при $D_a = 60—100 \text{ А/дм}^2$.
7. Промывка в проточной воде.
8. Декапирование в ванне хромирования при $D_a = 100—120 \text{ А/дм}^2$ в течение 45 секунд.
9. Хромирование при $D_k = 100—300 \text{ А/дм}^2$ и температуре электролита 20—23°С (для увеличения диаметра на 0,4 мм время хромирования составляет 80-30 минут).
10. Улавливание электролита.
11. Промывка в проточной воде.
12. Демонтаж деталей с подвески.
13. Контроль качества покрытия.

14. Шлифовка наружного диаметра черновая.
15. Шлифовка наружного диаметра чистовая.
16. Зачистка фасок на кромках шеек.
17. Доводка поверхности поясков.
18. Контроль ОТК.

Описанная технология восстановления золотников гидрораспределителей Р75ВЗ прошла производственную проверку и внедрена в Комсомольском отделе «Сельхозтехника» Ставропольского края.

Для вневанного осаждения хрома, как правило, на детали сложной конфигурации (шейки коленчатых валов, гильз ДВС) нами на основе комплекса описанных выше исследований совместно с Белгородским ВПКТИ «Росагроремпроект» разработаны, изготовлены, апробированы в условиях ремонтных предприятий и прошли ведомственные испытания «Линия восстановления коленчатых валов двигателей А-41, ЗИЛ-130, ЗМЗ-53 хромированием шеек ОГ-27447» и «Агрегат гальванообработки для внутреннего хромирования гильз двигателя ЗМЗ-53 ОГ-27507».

Главным элементом линии хромирования коленчатых валов ОГ-27447 является агрегат гальванообработки, состоящий из блока анодных ячеек, насосного узла, емкостей для растворов хромирования и улавливания, трубопроводов и арматуры, узла стабилизации температуры рабочего раствора.

Хромирование шеек осуществляется в анодных ячейках блока, где реализуется достаточно эффективный гидродинамический принцип возвратно-струйного истечения электролита. Данный принцип позволяет реализовать эффективную возможность подвода свежего электролита ко всей поверхности шейки вала и одновременно отвода отработанного электролита и образовавшихся газов из всей зоны электролиза. При этом потоку электролита в межэлектродном пространстве придается направленное движение с высокой степенью турбулизации благодаря специальной конструкции анода (а. с. № 968104).

Все это позволяет наносить хромовые покрытия на все шейки коленчатого вала одновременно без его погружения в раствор и,

следовательно, без изоляции многочисленных мест, не подлежащих хромированию, и получать осадки высокого качества и равномерной толщины, независимо от размеров (особенно длины) шейки.

Анодная ячейка представляет собой разъемную конструкцию (рис. 6.4), внутри которой между боковыми уплотнениями размещен анод, два полукольца которого в сомкнутом состоянии образуют замкнутое пространство вокруг шейки вала, а обмен электролита в этом пространстве осуществляется через систему подводящей и отводящей перфорации.

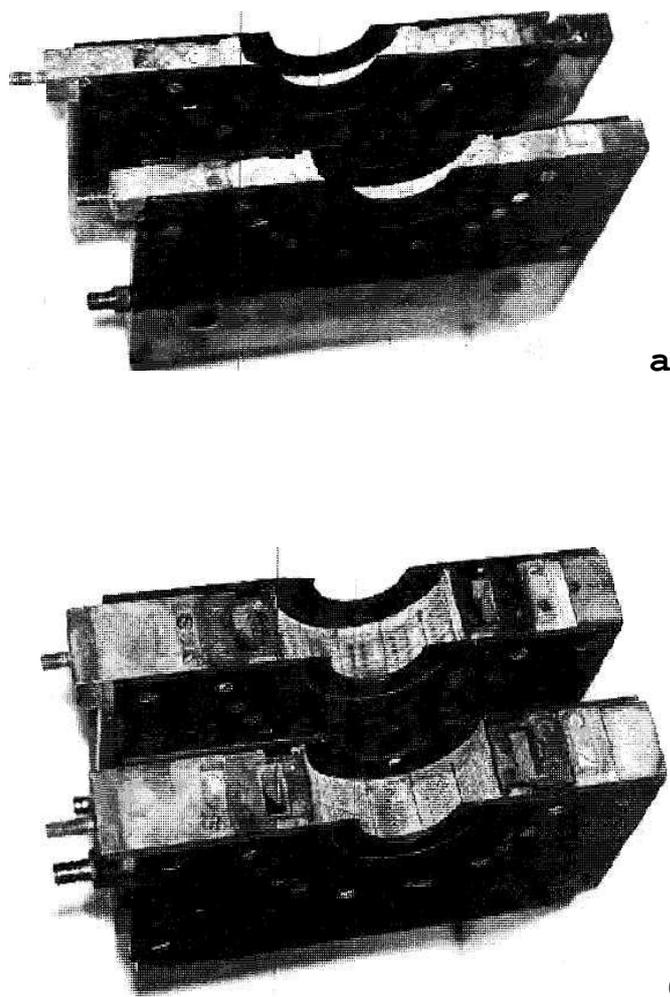


Рис. 6.4. Внешний вид полуячеек для возвратно-струйного хромирования шеек коленвалов: а) коренных; б) шатунных.

Таким образом, появляется возможность управления не только электрическими, но и гидродинамическими параметрами в процессе электролиза, что значительно расширяет диапазон возможностей получения же-

лаемого конечного результата.

Для хромирования гильз разработан промышленный агрегат ОГ-27507 в составе линии (рис 6.5)

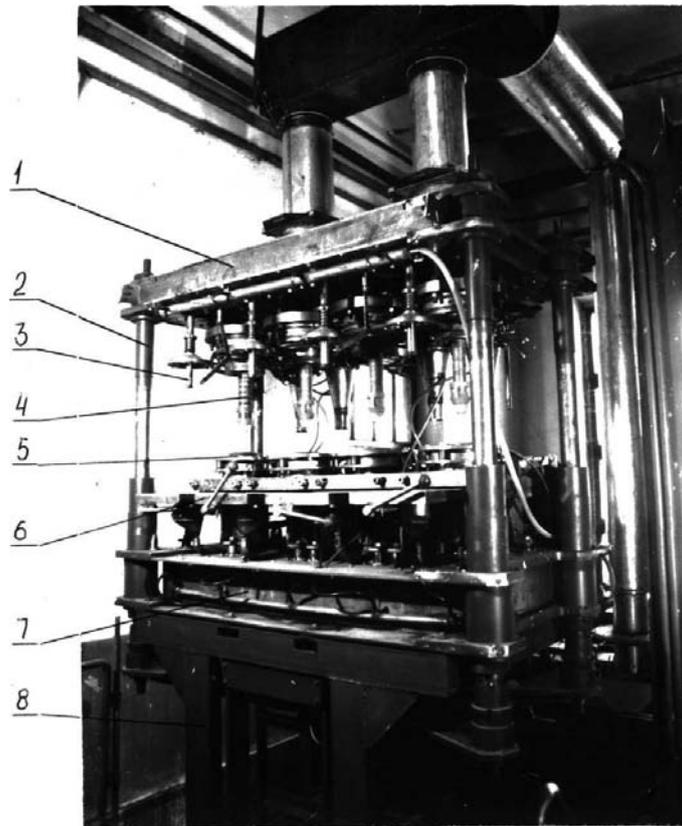


Рис. 6.5. Агрегат гальванообработки для внутреннего хромирования гильз ОГ-27507

1- корпус верхний; 2 - штанга; 3 - узел промывки; 4 - анод;
5 - токоподвод; 6 - основание ячейки; 7- корпус нижний;
8 - рама.

Главными узлами агрегата гальванообработки являются автономные ячейки для вневанного осаждения электролитического хрома на зеркало гильзы. В ячейке осуществлен проточно-анодоструйный характер циркуляции электролита, обеспечивающий интенсификацию процесса осаждения покрытий и высокую равномерность их толщины по всей поверхности зеркала. Для этого разработана оригинальная конструкция анода с однонаправленной факельной перфорацией.

Промышленная технология восстановления шеек коленчатых валов и

гильз ДВС состоит из следующих операций:

- механическая обработка деталей для исправления геометрии и выведения следов износа (шлифование или хонингование);

- электрохимическое обезжиривание по типовой технологии в электролите стандартного состава;

- промывка в горячей воде;

- промывка в холодной воде;

- анодное травление шеек в 30% - ном растворе серной кислоты с добавкой 10 г/л сернокислого железа по режимам: плотность анодного тока 60...80 А/дм², продолжительность 2...4 мин, температура электролита 20...22° С.

(чугунные гильзы анодному травлению не подлежат);

- промывка в проточной воде;

- монтаж вала в блок ячеек, а гильзу — в установку;

- декапирование (анодное травление) в электролите хромирования по режимам: плотность анодного тока 90... 120 А/дм², продолжительность 30...40 с -для валов и 10... 15 с - для гильз;

- хромирование по режимам: плотность катодного тока 90... 180 А/дм², температура электролита 18... 25 С;

- улавливание электролита - легкое душирование деталей перед демонтажем;

- демонтаж деталей и промывка их в холодной воде;

- термообработка деталей - нагрев до температуры 150...200 С с выдержкой 1 ч и охлаждение на воздухе;

- механическая обработка деталей до номинального или ремонтного размеров.

Толщина износостойких качественных хромовых покрытий достигает 0,6 мм при скорости осаждения 0,5...0,6 мм/ч и выходе металла по току до 65%. Таким образом, достигнута высокая (в 5...6 раз выше применяемых ныне способов) производительность процесса хромирова-

ния со значительным (в 2...3 раза) снижением энергозатрат на единицу толщины покрытия.

Производственная проверка показала, что хромирование коленчатого вала на 3 межремонтных интервала обеспечивает ему ресурс, равный или более высокий по сравнению с новым коленчатым валом. При этом вал с хромированными шейками работоспособен с серийными вкладышами. Ресурс гильз увеличивается в 2...2,5 раза по сравнению с ресурсом новой гильзы.

Внедрение разработанной технологии и оборудования осуществлено на Коркинском АРЗ (Челябинская область) и Томаровском АРЗ (Белгородская область).

На основании вышеописанных разработок по восстановлению коленчатых валов хромированием в проточном электролите и восстановлению наружных и внутренних цилиндрических поверхностей хромированием в саморегулирующемся скоростном электролите разработаны и опубликованы два руководящих технических материала (РТМ) [114, 115].

В современных рыночных условиях хозяйствования решение проблемы восстановления и упрочнения деталей машин имеет большое значение. Выпуск техники, в частности, автомобилей сократился в 15...20 раз, их закупка хозяйствующими субъектами также сократилась. Эти факторы выдвинули на первый план потребность в запасных частях, поэтому выбор и обоснование способа восстановления изношенных деталей и их упрочнение являются основными задачами при разработке технологических процессов восстановления.

Анализ современных способов восстановления деталей машин показывает, что в зависимости от характера и величины износа и по многим другим признакам (технико-экономическим, эксплуатационным, экологическим и др.) используется какой-либо один из способов.

Между тем, учитывая требования специализации, характер и величину износа большого числа деталей, ведущее место среди применяемых способов нанесения металлопокрытий должно быть отведено гальваническим

покрытиям и, в первую очередь, хромированию.

Подтверждением этому является возможность:

- одновременного восстановления большого количества деталей, что снижает стоимость ремонта единицы изделия;
- полной автоматизации процесса и получения покрытий необходимой толщины;
- получение покрытий с наперед заданными дифференцированными по толщине физико-механическими и эксплуатационными свойствами;
- отсутствие термического воздействия на деталь в процессе нанесения покрытий, благодаря чему сохраняются их первоначальная структура и механические свойства.

Высокая твердость, износостойкость как в обычных, так и в агрессивных средах, жаростойкость, противокоррозионная стойкость, низкий коэффициент трения, высокая прочность сцепления с подложкой (стальной и чугуновой), хороший товарный вид делают электролитический хром конкурентноспособным и привлекательным материалом в ремонтном производстве.

Применительно к таким ресурсоопределяющим деталям ДВС, как коленчатый вал, гильза, электролитическое хромирование является одним из эффективных способов восстановления и упрочнения как по эксплуатационным, так и по технико-экономическим и экологическим показателям.

Ниже приводятся результаты расчетов экономических показателей восстановления шеек коленчатых валов и зеркала гильз на разработанном и апробированном оборудовании для вневанного нанесения покрытий.

Расчет экономической эффективности и технико-экономических показателей информационной карты к акту приемочных испытаний «Линии восстановления коленчатых валов двигателей А-41, ЗИЛ-130, ЗИЗ-53 хромированием шеек» ОГ-27447 выполнен в сравнении с базовым изделием «Установки гальванической для восстановления коленчатых валов хромированием» ОГ-9101, разработанной Белгородским ВПКТИ и испытанной в производственных условиях на Шпаковском РЗ Ставропольского края. Се-

бестоимость восстановления коленчатого вала двигателя ЗИЛ-130 на установке ОГ-9101 методом хромирования в холодном саморегулирующемся электролите составляла 15,1 руб. (несмотря на несовершенство конструкции установки) при себестоимости методом наплавки под слоем флюса 21 руб. (в ценах 1990 г.).

Общий экономический эффект от внедрения базового изделия- установки ОГ-9101 составил 31 тыс. руб. при программе восстановления 4000 коленчатых валов в год. Но как было показано выше, коленчатые валы, восстановленные хромированием, имеют более высокие эксплуатационные показатели (по износостойкости, усталостной прочности).

Расчет годового экономического эффекта от применения линии восстановления коленчатых валов двигателей А-41, ЗИЛ-130, ЗМЗ-53 хромированием шеек выполнен согласно методических указаний по определению экономической эффективности использования новой техники, изобретений и рационализаторских предложений на предприятиях и в организациях системы бывшего Госагропрома СССР. При этом учтены оптовая и лимитная цена базового и нового изделия, коэффициент учета роста производительности при использовании нового изделия по сравнению с базовым, годовые программы для базового и нового изделий, коэффициент учета изменения срока службы нового изделия по сравнению с базовым, доли отчислений от балансовой стоимости на полное восстановление (реновацию) базового и нового изделий, экономия потребителя на текущих издержках эксплуатации и отчисления от сопутствующих капитальных вложений за весь срок службы нового изделия по сравнению с базовым, годовые эксплуатационные издержки потребителя при использовании им базового и нового изделия в расчете на объем работы, производимый с помощью нового изделия.

Годовой экономический эффект производства от использования линии восстановления коленчатых валов ОГ-27447 составил 15709,23 руб. (в ценах 1990 г.) при годовой программе 3000 шт. по сравнению с базовым изделием – установкой ОГ-9101.

Аналогичные расчеты экономической эффективности были произведе-

дены для «Агрегата гальванообработки для внутреннего хромирования гильз двигателя ЗМЗ-53» ОГ-27507. Агрегат оснащен одним блоком анодных ячеек для одновременного хромирования четырех гильз двигателя ЗМЗ-53 (66-100.20.22).

Расчеты показали, что годовой экономический эффект производства от использования агрегата ОГ-27507 составит 25174 руб. при годовой программе 8000 гильз.

За счет наличия сменных блоков анодных ячеек возможна обработка на агрегате различных по типоразмеру гильз в пределах габаритов раскрытия разъемного корпуса, что соответствует требованиям ремонтного производства и современным требованиям развития техники.

Агрегат может эксплуатироваться в составе автооператорной линии для хромирования коленчатых валов и при соответствующей доработке может быть унифицирован с агрегатом хромирования коленчатых валов с доведением коэффициента унификации до 0,9 (за исключением анодных ячеек).

При восстановлении электролитическим хромом других деталей, например, дизельной топливной аппаратуры (плунжеров, нагнетательных клапанов ТНВД, игл форсунок и др.), гидроприводов автомобилей, тракторов, других гидрофицированных машин технико-экономическая эффективность еще более высокая, учитывая возможность нанесения покрытий различной толщины (от микронных величин до нескольких десятых долей миллиметра) при очень высоком качестве увеличивая, таким образом, ресурс сопряжения.

Расчеты показали, что сумма всех затрат при восстановлении этих деталей, отнесенная к фактическому ресурсу восстановленных деталей, является минимальной по сравнению с иными способами восстановления.

Применение пониженного атмосферного давления над электролитом хромирования в процессе электролиза еще больше повышает эффективность за счет повышения качества наносимых покрытий, уменьшения энергетических затрат на обработку хромированных деталей, более успешного

решения вопросов экологической чистоты производства.

Рассматривая проблему экологии в гальваническом производстве, следует указать, что она решается путем уменьшения загрязнения окружающей среды отходами, образующимися в гальванических процессах (в основном тяжелыми металлами в т. ч. хромом).

В Декларации по охране окружающей среды, подписанной Россией в Рио-де-Жанейро, указывается, что охрана окружающей среды должна стать неотъемлемой компонентой развития производства и рассматриваться в неразрывной связи с ней. Поэтому следует так усовершенствовать технологический процесс, чтобы удельный объем сбросов уменьшался быстрее, чем растет объем производства [84]. Этого можно добиться только снижением количества отходов и их переработкой непосредственно в местах возникновения. Резкого сокращения попадания токсикантов в окружающую среду можно добиться, уменьшив их сброс с промывными водами и прекратив слив так называемых отработанных электролитов.

В настоящее время существуют различные методы переработки таких растворов с утилизацией ценных компонентов, включая воду.

Электродиализный метод позволяет организовать направленные потоки катионов и анионов, пропорциональные току, и получать из промывных вод концентраты солей, кислот и щелочей и очищенную воду.

Применение электролиза для переработки промывных вод находит все большее применение в связи с разработкой и внедрением в практику достаточно простых и надежных электролизеров с проточными объемно-пористыми волокнистыми электродами [84]. Они позволяют интенсифицировать процесс извлечения металлов более чем в 100 раз за счет высокой удельной поверхности и повышенного коэффициента массопередачи. Такие электролизеры используются для извлечения различных металлов, а также для восстановления шестивалентного хрома. Электролиз в сочетании с электродиализом приобретает новое качество: достигается не только полное обессоливание и, следовательно, оборот воды, но и улучшение условий работы электролизатора за счет уменьшения осадкообразования на мем-

бранах [84].

Для регенерации электролита хромирования нами был использован опыт ВАЗа [85]. Этот способ основан на применении метода электрокоагуляции с разделением катодного и анодного пространства.

В процессе электролиза под действием постоянного тока анионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ перемещаются в анолит к аноду и там накапливаются. При достижении концентрации CrO_3 200-300 г/л анолит может быть использован для корректировки электролита хромирования. Катионы Cr^{3+} , Fe^{3+} концентрируются в прикатодном пространстве и в силу повышения pH раствора создаются условия для выпадения в осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Эти отходы в виде шлама удаляются из ванны регенерации и отправляются на химическую нейтрализацию.

Таким образом, регенерация электролита хромирования позволяет продлить срок его эксплуатации, исключить загрязнение окружающей среды и сохранить высокое качество хромовых покрытий.

Заключение

1. Рассмотрены различные точки зрения на механизм электроосаждения хрома, на основе которых намечены основные пути улучшения выходных параметров процесса хромирования и свойств покрытий.

2. Анализированы аспекты диффузионной кинетики механизма электроосаждения хрома. Анализ литературных данных и собственные исследования привели к выводу о стадийности процесса электровосстановления хромат-ионов до металла.

3. Анализ теоретических и экспериментальных исследований кинетических особенностей электровосстановления хромат-ионов позволили определить пути интенсификации этого малопроизводительного процесса и снижения энергозатрат на электроосаждение твердых, износостойких покрытий.

4. На основе литературных данных и собственных исследований были разработаны более производительные и энергосберегающие способы электроосаждения твердых хромовых покрытий. Первый способ (защищен ас. 336376) осуществляется в электролите состава (в г/л): CrO_3 -400; CaCO_3 -60; $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -20. Выход металла по току повышен до 40...42%, скорость осаждения металла составляет 0,2...0,4 мм/час при $D_k=120...250 \text{ А/дм}^2$ и температуре электролита 20...23°C. Второй способ осуществляется при смене постороннего аниона SO_4^{2-} на Cl^- , в результате при повышенной концентрации CrO_3 в электролите до 600 г/л, HCl -60 г/л, KJ -15г/л выход металла по току составляет 60...63%, доброкачественные, износостойкие покрытия толщиной до 0,8 мм осаждаются при $D_k=100...250 \text{ А/дм}^2$ и температуре электролита 20...35°C со скоростью до 0,7 мм/час.

5. Комплекс экспериментальных исследований структуры и свойств полученных хромовых покрытий показал полное их соответствие техническим требованиям на восстановление широкой номенклатуры деталей машин, предельные износы которых достигают величины 0,3 мм и более. По всем физико-механическим и эксплуатационным свойствам хромовые покрытия, полученные интенсифицированным, энергосберегающим способа-

ми сопоставимы, а по некоторым свойствам превосходят покрытия, полученные их универсальной ванны, в частности, по способности упрочняться при алмазном выглаживании, по степени снижения выносливости хромированных деталей машин, по толщине качественных осадков.

6. Применительно к деталям сложной конфигурации, крупногабаритным (коленчатый вал, гильза цилиндров и др.), восстановление относительно небольшой части которых целесообразнее хромировать вневаннным способом, нами разработаны математические, гидродинамические и конструктивные модели систем с интенсивным электрохимическим массообменом.

7. Методом турбулентной гидродинамики математически решена задача электрохимического массообмена применительно к системе цилиндрических ячеек с осевым направлением потока электролита. Математически определена вольтамперная характеристика такой ячейки. Разработанная теоретическая модель получила опытное подтверждение.

8. Экспериментально определена зависимость качества хромовых покрытий от степени пульсации выпрямленного тока. Установлено, что при коэффициенте пульсации 0,66 количество водорода, поглощаемого хромовыми покрытиями, в 25 раз превышает количество водорода в покрытиях, получаемых при сглаженном токе (коэффициент пульсации 0,06).

9. Экспериментально установлено, что эксплуатационные качества хромовых покрытий резко ухудшаются с ростом степени пульсации выпрямленного тока. Это ухудшение непосредственно связано с количеством водорода, поглощенного покрытием.

10. Лабораторные испытания показали, что хромированные стали в разработанных электролитах при оптимальных режимах электролиза снижает ее предел усталости на 26%. Электрохимическое хромирование шеек коленчатых валов не приводит к дополнительному снижению их выносливости в связи с тем, что галтели шеек не подвергаются гальванообработке и остаются, таким образом, нехромированными. Анализ изломов коленчатых валов показал, что усталостные трещины появляются на галтели на рас-

стоянии 4...5 мм от края хромового покрытия и разрушение происходит по щеке, повторяя картину эксплуатационных разрушений.

11. Эксплуатационные испытания показали, что вероятность безотказной работы отремонтированных хромовыми покрытиями коленчатых валов двигателей ЗИЛ-130 находится на уровне новых и даже несколько превосходит ее как по износостойкости, так и по уровню выносливости.

12. Для получения толстослойных, прочносцепленных хромовых покрытий в разработанных электролитах вид механической обработки стальных и чугунных поверхностей, подлежащих хромированию, играет более существенную роль, чем полученная шероховатость поверхности. Необходимым условием получения хромовых покрытий толщиной 0,5 мм и более является технологический процесс подготовки деталей, включающий операции шлифования или хонингования до шероховатости поверхностей Ra0,63 мкм и менее.

13. Определены основные факторы энерго- и ресурсосбережения при восстановлении и упрочнении деталей машин вакуумным электролитическим хромированием:

- сохранение в полном объеме толщины от повышенного выхода металла по току за счет повышения равномерности осаждения покрытий и максимального уменьшения припуска на окончательную механическую обработку;
- устранения расхода химических реактивов на унос электролита с вытяжными газами в атмосферу через вытяжную вентиляцию и отсутствие расходов на поддержание экологической чистоты на гальваническом участке;
- исключение брака при восстановлении и упрочнении деталей хромированием по причине некачественных покрытий и их слабой прочности сцепления.

14. На основе наших теоретических и экспериментальных исследований Белгородским ВПКТИ «Росагроремпроект» под нашим авторским надзором были разработаны, изготовлены, апробированы и успешно прошли ведомственные испытания. «Линия восстановления коленчатых валов дви-

гателей А-41, ЗИЛ-130, ЗМЗ-53 хромированием шеек» ОГ-27447 и опытный образец «Агрегата гальванообработки для внутреннего хромирования гильз двигателя ЗМЗ-53» ОГ-27507. Оба агрегата предназначены для вневанной, проточной обработки деталей.

15. Расчеты показали, что годовой экономический эффект производства и использования линии восстановления коленчатых валов ОГ-27447 составляет 15709 руб. (в ценах 1990 г.) при годовой программе 3000 шт. Годовой экономический эффект производства и использования агрегата ОГ-27507 для восстановления гильз двигателя ЗМЗ-53 составляет 25174 руб. при годовой программе 8000 шт.

Технико-экономические показатели процесса восстановления и упрочнения деталей ускоренными и энергосберегающими способами хромирования, т. е. удельные энергетические и материальные затраты на единицу ресурса хромовых покрытий минимальны по сравнению со многими современными способами восстановления.

16. В работе предложены меры экологической безопасности хромировочных участков – эффективные и сравнительно экономичные способы очистки хромовосодержащих стоков гальванических участков и регенерации электролитов хромирования.

Литература

1. Салли, А. Хром [Текст] А. Салли, Э. Брэндз. – М.:Металлургия, 1971. – 358 с.
2. Ваграмян, А.Т. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция [Текст]/А.Т. Ваграмян, М.А. Жамагорцяц. – М.: Наука, 1969. – 198 с.
3. Иванова, Н.Д. Гальванотехника. Фторосодержащие электролиты и растворы. Справочник [Текст]/Н.Д. Иванова, С.В. Иванов, Е.И. Болдырев. – Киев.: Наукова думка, 1993. – 445 с.
4. Лайнер, В.И. Основы гальваностегии [Текст] /В.И. Лайнер, Н.Т. Кудрявцев. – М.: Металлургиздат, 1953. – 475 с.
5. Скотинас, В. 22 Intern. Wiss. koll. T H Ilmenau, 35-38, 1977.
6. Lloydetal, R.R. J. Electrochem. Soc., 94, 122 (1946); *ibid.*, 97, 227 (1950).
7. Snider, D.I. «A. comparizon of the Corrosion Characteristies of Trivalent and Hexavalent Cromium Electrodeposits». Paper presented at 65th AFS Annual Tech. Conf. Washington, DC, June 1978.
8. Шлугер, М.А. Ускорение и усовершенствование хромирования деталей машин [Текст]/М.А. Шлугер. – М.: Машгиз, 1961. – 189 с.
9. Молчанов, В. Ф. Эффективность и качество хромирования деталей [Текст]/ В. Ф. Молчанов. – Киев.: «Техніка», 1979. – 214 с.
10. Петров, Ю.Н. Ремонт деталей электрохимическими покрытиями [Текст]/ Ю.Н. Петров, В.П. Косов, М.П. Стратулат. – Кишинев: «Картя молдовенскэ», 1976. – 148 с.
11. Семин, В.М. Саморегулирующиеся высокопроизводительные электролиты хромирования [Текст] /В.М. Семин. – М.: Машгиз, 1957. – 190 с.
12. Сысоев, А.Н. Саморегулирующиеся электролиты хромирования [Текст] / А.Н. Сысоев, Н.Т. Дробанцева. – М.: ЖПХ, 33, 10, 1960. – 1090 с.
13. Perak M. Chromispel – novel process of chromium electroplating with extremely higt efficiency. Proc. 10th Wored. Congr. Metal Finish., Kyoto, 1980. Tokio, 1980. 84-86 p.
14. Молчанов, В.Ф. Хромирование в саморегулирующихся электролитах [Текст]/В.Ф. Молчанов. – Киев: изд-во «Техніка», 1972. – 185 с.

15. Гончаренко, К.С. Пористое хромирование деталей машин [Текст]/ К.С. Гончаренко. – М.: Машгиз, 1960. – 210 с.
16. Молчанов, В.Ф. Хромирование деталей машин в саморегулирующемся электролите с добавкой бихромата калия [Текст]/В.Ф. Молчанов, М.К. Рыбаков // Сб. «Технология и организация производства». Киев: ИТИН, №4, 1968.- 48-53 с
17. Parthasaradhy, N.V. Subramanian, T.R., Metall Finish., 68, №11, 67, 1970.
18. Maryjosev, Parthasaradhy N.V. Metall Finish. 67, № 12, 39, 1969; 68, № 1, 76, 1970.
19. Krishnan, R.M. Parthasaradhy N.V. Metall Finish. 69, № 9, 83, 1971.
20. Шлугер, М.А. Авторское свидетельство № 455169 [Текст] /М.А. Шлугер, Л.И. Юрьев, Н.К. Джекнеян, А.В. Маревичев. – М.: Бюлл. изобр. № 48, 1974.
21. Ганнушкина Е.В. Износостойкое хромирование в саморегулирующемся электролите пониженной агрессивности [Текст] /Е.В. Ганнушкина, Д.А. Комарова // Сб. Твердые износостойкие электролитические покрытия в машиностроении и при ремонтных работах, т. 1. – М.: МДНТП, 1966. – с. 35 т 39.
22. Молчанов В.Ф. Комбинированные электролитические покрытия [Текст] / В.Ф. Молчанов, Ф.А. Аюпов, В.А. Вандышев, В.М. Дзыцок. – Киев: «Техніка», 1976. – 192 с.
23. Шлугер, М.А. Электролитическое осаждение хрома из сверхсульфатного электролита [Текст] /М.А. Шлугер, А.А. Михайлова // ГОСИНТИ, № 3 – 65 – 2319/73. – М.: 1965, - с. 3 – 8.
24. Шлугер, М.А. Перспективы развития технологии электролитического осаждения хрома [Текст] /М.А. Шлугер.// Сб. Твердые износостойкие гальванические покрытия. – М.: МДНТП, 1976. – с. 3 – 10.
25. Пономаренко, И.Ф. Интенсификация процесса хромирования в саморегулирующемся электролите с пониженным содержанием хромовой кислоты [Текст]/И.Ф. Пономаренко, А.И. Самойлова // Сб. «Твердые износостойкие гальванические покрытия». – М.: МДНТП, 1976. – с. 56...63.
26. DRP 608757; Taylor, Electroplating, 5, № 4, 109 (1952).

27. Сысоев, А.И. Авторское свидетельство № 122379. [Текст] /А.Н. Сысоев, Е.Т. Дробанцева. – М.: 1958.
28. Стратулат, М.П. Исследование процесса хромирования в саморегулирующемся тетрахроматном электролите [Текст] /М.П. Стратулат, А.И. Ковбасюк //Труды КСХИ, т. 54. – Кишинев: 1968, с. 35-38.
29. Плетнев, Д.В. Основы технологии износостойких и антифрикционных покрытий [Текст] / Д.В. Плетнев, В.Н. Бруснецова. – М.: Машиностроение, 1968. – 272 с.
30. Богорад, Л.Я. Хромирование на токе переменной полярности [Текст] / Л.Я. Богорад. – Л.: ЛЛДНТП, 1957. – 135 с.
31. Квинт, Г.Ю. Современная технология хромирования [Текст] / Г.Ю. Квинт. – Л.: ЛДНТП, 1976. – 182 с.
32. Антонов, Н.М. Анодноструйное хромирование [Текст] /Н.М.Антонов. «Вестник машиностроения» № 10, 1964, с.37.
33. Muller, F. Kuss H. Helv. Chim. Acta, № 33, 1950.
34. Roll, A. Metall Finishing, № 9, 1957.
35. Вороницын, И.С. Исследование механических свойств хромовых покрытий, применяемых для упрочнения и восстановления деталей машин [Текст] / И.С. Вороницын. – Л.: ВАТТ, 1963. – 250 с.
36. Sargent, G.J. Trans. Amer. Electrochem. Soc. 37, 479 (1920).
37. Hoare, J.P., Holden A.M., Zaboda M.A. On the kinetics of high speed plating of chromium, 66th annual technical conference, Atlanta, 1979, p. 1 т25.
38. Петров, Ю.Н. Электроосаждение хрома при высокой плотности тока в прочном электролите [Текст]/Ю.Н. Петров, Н.П. Коваль, Г.М. Гальперин, Г.Н. Зайдман // Труды Кишиневского СХИ, т. 75. – Кишинев: 1970, с. 31.
39. Петров, ЮН. Интенсификация электроосаждения хрома в прочном электролите [Текст]/Ю.Н. Петров, Н.П. Коваль, Г.Н. Зайдман // Труды Кишиневского СХИ, т. 87. – Кишинев: 1972. – с. 24.
40. Бегагоен, А.И. Струйное электролитическое хромирование [Текст]/ А.И. Бегагоен, А.Н. Радчик. МТС, 1, - 1951. – с. 16.
41. Tunturi, P.J. Hard – Chrome plating method under reduced pressure «Metals

- australas», 13,8, 1981. – с. 20-21.
42. Вороницын, И.С. Автоматизированная установка для гальванических покрытий [Текст]/И.С. Вороницын. – М.: «Техника в сельском хозяйстве», № 11, 1977. –с. 83...85.
43. Carveth, H.Ra. Curry B.E. J. Phys. Chem., 9, 353 (1905).
44. Liebreich E.Z. Electrochem., 27, 94, 452 (1921); 40, 73 (1934).
45. Бирюков, Н.Д. О механизме восстановления хромовой кислоты [Текст]/ Н.Д. Бирюков, Г.И. Макарьева. – М.: ЖПХ, 12, 1939. – с. 818; 12, 1939. – с. 855.
46. Muller E. Zeitschr. Electrochem. 38, 205, 883 (1932).
47. Phillips W.M. Trans. Electrochem. Soc., 59, 459 (1931).
48. Левин, А. И. О роли посторонних анионов в электролитах хромирования [Текст]/А.И. Левин, А.И. Фаличева, ЖПХ, 29, 1956, - с. 1673.
49. Rogers D.G., Burr A.A. Trans. Electrochem/ Soc., 97, (1950).
50. Breiter, M., Feig. H., Knorr C.A. Z. Electrochem.,60, 1089 (1956).
51. Snavely, C.A. Trans. Electrochem. Soc., 92, 537 (1947).
52. Kolanco, Z. «CHROMOWANTE W KARIELJ NIZKOSTEZENZOWEJ» IMP – BOJNTE, Warszawa, Kwiecien, monografia, 1979.
53. Kolanco, Z. Interpretacja procesow katodowych Zachodzacych w niskostezeniowej kapieli do chromowania, J. Powt. OCHRCNNE, 7, № 6, 16-25 (1979).
54. Frey, M.U. Knorr, C.A. Z. Electrochem., 60, 1093 (1956).
55. Ефимов, Е.А. О механизме электроосаждения хрома из стандартного электролита хромирования [Текст]/ Е.А. Ефимов. Гальванотехника и обработка поверхности. т. 1, № 1 – 2 1992. – с. 14-15.
56. Иванова, Н.Д. Гальванотехника. Фторосодержащие электролиты и растворы. Справочник [Текст]/ Н.Д. Иванова, С.В. Иванов, Е.И. Болдырев. – Киев: Наукова думка. 1993. – 445 с.
57. Сайманова, А.И. Электроосаждение хрома и сплавов на его основе из саморегулирующегося тетрахроматного электролита [Текст]/ А.И. Сайманова, Н.Т. Дробанцева. // Сб. «Твердые износостойкие

- электролитические покрытия в машиностроении и при ремонтных работах».
– М.: МДНТП, 1966, - с. 68-73.
58. Корнейчук, Н.И. Влияние концентрации трехвалентных соединений хрома на некоторые параметры холодного хромирования [Текст]/ Н.И. Корнейчук, А.И. Ковбасюк, А.В. Лисник. // Труды Кишиневского СХИ, т. 144. – Кишинев: 1975. – с. 17-23.
59. Кабанов, Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция [Текст]/ Б.Н. Кабанов. – М.: изд. «Наука», 1966. – 222 с.
60. Дамаскин, Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику [Текст]/ Б.Б. Дамаскин, О.А.Петрий, под редакцией акад. А.Н. Фрумкина. – М.: Высшая школа, 1975. – 415 с.
61. Knodler A. Metalloberflache, № 6, Bd. 17, 1963, s. 161.
62. Петров, Ю.Н. Аномалии процесса хромирования в холодных электролитах [Текст]/ Ю.Н. Петров, М.П. Стратулат, А.И. Ковбасюк. // Труды Кишиневского СХИ т. 75 – Кишинев: - 1970. – с. 142-146.
63. Манаенко, В.П. Влияние параметров анода на основные показатели возвратноструйного хромирования [Текст]/ В.П. Манаенко, М.П. Стратулат. // Труды Кишиневского СХИ, т. 123 – Кишинев: 1974. – с. 59-63.
64. Ландау, Л.Д. Механика сплошных сред [Текст]/ Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. – М.: ГИТЛЛ, 1944. – 577 с.
65. Ландау, Л.Д. Механика сплошных сред. [Текст]/ Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. – М.: Гостехиздат, 1953. – 550 с.
66. Гершуни, Г.З. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости [Текст]/ Г.З. Гершуни, Е.М. Жуковицкий. – М.: Наука, 1972. – 358 с.
67. Болога, М.К. Электроконвенция и теплообмен [Текст]/ М.К. Болога, Ф.П. Гроссу, И.А. Кожухарь. – Кишинев: Штинца, 1977.- 192 с.
68. Антропов, Л. И. Теоретическая электрохимия [Текст]/ Л.И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1975. – 568с.
69. Шлихтинг, Г.Т. Теория пограничного слоя. [Текст]/ Г.Т. Шлихтинг. – М.:Наука, 1969. – 566 с.
70. Ландау, Л.Д. Гидродинамика [Текст]/ Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. – М.:

Наука, 1986. -565 с.

71. Котрелл, А.Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах [Текст]/ А.Х. Котрелл. – М.: Металлургиздат, 1958. – 434 с.
72. Машков, В.Н. Влияние отделочно-упрочняющей обработки алмазным выглаживанием на физико-механические и эксплуатационные свойства деталей с металлопокрытием [Текст]/ В.Н. Машков, Л.А. Хворостухин, В.Д. Торщачев // В сб. «Прогрессивные процессы упрочнения поверхностей пластическим деформированием. – М.: МДНТП, 1974. – с. 54.
73. Дехтярь, Л.И. Характеристики упругости электролитических хромовых покрытий [Текст]/ Л.И. Дехтярь, Б.В. Зильберман, Н.И. Корнейчук // Труды Кишиневского СХИ, т. 144. – Кишинев: - 1975. – с. 65.
74. Биргер, И.А. Остаточные напряжения [Текст]/ И.А. Биргер. – М.: Машиздат, 1963. – 257 с.
75. Shaveley, C.A. Trans/ Electrochem. Soc. – 1948, v. 92, p. 357.
76. Ваграмян, А.Т. Физико-механические свойства электролитических осадков [Текст]/ А.Т. Ваграмян, Ю.С. Петрова. – М.: изд. АН. СССР, 1960. – 185 с.
77. Поперека, М. Я. Внутренние напряжения электролитически осажденных металлов [Текст]/ М.Я. Поперека. – Новосибирск, 1966. – 268 с.
78. Дехтярь, Л.И. Определение остаточных напряжений в покрытиях и биметаллах [Текст]/ Л.И. Дехтярь. – Кишинев: Картя молдовенскэ, 1968. – 173 с.
79. Дехтярь, Л. И. Выносливость валов с покрытиями [Текст]/ Л.И. Дехтярь, Д.А. Игнатов, В.К. Андрейчук. – Кишинев: Штильница, 1978, -176 с.
80. Маслов, Н.Н. Качество ремонта автомобилей [Текст]/ Н.Н. Маслов. – М.: Транспорт, 1975, -363 с.
81. Проников, А.С. Расчет показателей надежности при постепенных (износных) отказах [Текст]/ А.С. Проников // Надежность и расчет качества, - № 2, 1973. – 3...13.
82. Калмуцкий, В.С. Расчет показателей надежности изнашивающегося сопряжения при малом объеме выборки [Текст]/ В.С. Калмуцкий // Надежность и расчет качества, № 1, 1978. – с. 33...38.

83. Проников, А.С. Надежность машин [Текст]/ А.С. Проников. М.: Машиностроение, 1978. – 592 с.
84. Бек, Р.Ю. Экологические проблемы гальванотехники в России [Текст]/ Р.Ю. Бек, А.И. Маслий // Гальванотехника и обработка поверхности, т. 2, № 1, 1993. – 7...11.
85. Усова, Л.Ф. Сульфатно-фторидный электролит хромирования и его регенерация [Текст]/ Л.Ф. Усова, В.В. Окулов // Гальванотехника и обработка поверхности. т. 2, № 1, 1993. – 57...59.
86. Лайнер, В.И. Защитные покрытия металлов [Текст]/ В.И. Лайнер. – М.: Металлургия, 1974. – 396 с.
87. Morisset, P. Repertoire Technique Des Applications Industrielles Du Chrome Dur, Gauthier-Villars, Paris, 1948.
88. Бахвалов, Г.Т. Новая технология электроосаждения металлов (реверсирование тока в гальваностегии) [Текст]/ Г.Т. Бахвалов. – М.: Металлургия, 1968. – 193 с.
89. Каданер, Л. И. Гальваностегия [Текст]/ Л.И. Каданер. – Киев: изд. «Техніка», 1964 – 268 с.
90. Полукаров, Ю.М. Основы теории электролитического формирования металлических покрытий с заданными свойствами [Текст]/ Ю.М. Полукаров //Сб. «Новые достижения в области теории и практики противокоррозионной защиты материалов». – М.: 1980. – с. 132-135.
91. Петров, Ю.Н. Влияние неорганических добавок к саморегулирующемуся тетрахроматному электролиту на некоторые свойства хромовых покрытий. [Текст]/ Ю.Н. Петров, А.И. Ковбасюк, М.П. Стратулат // Труды Кишиневского СХИ, т. 59. – Кишинев: - 1970. – с. 88.
92. Стратулат, М.П. Исследование субмикроструктуры электролитических хромовых осадков, полученных анодноструйным способом в тетрахроматном электролите [Текст]/ М.П. Стратулат, В.Я. Рыбковский // Труды Кишиневского СХИ, т. 59. – Кишинев: - 1970. – с. 141.
93. Стратулат, М.П. Влияние режимов алмазного выглаживания на качество поверхности хромового покрытия [Текст]/ М.П. Стратулат, Б.В. Афанасов //

- Труды Кишиневского СХИ, т. 171. – Кишинев: 1976. – с. 27.
94. Стратулат, М.П. Исследование рассеивающей способности холодного электролита хромирования. [Текст]/ М.П. Стратулат, Б.В. Афанасов, Р.Р. Шустер//Труды Кишиневского СХИ, т. 144. – Кишинев: - 1975. – с. 7.
95. Стратулат, М.П. Возвратнотруйное хромирование в холодном электролите [Текст]/ М.П. Стратулат, А.В. Лисник // Труды Кишиневского СХИ, т. 144. - Кишинев: 1975. – с. 13.
96. Кожокару, В.А. Морфология и кинетика роста кристаллов хрома при его электролитическом осаждении [Текст]/ В.А. Кожокару, В.Е. Мунтян, М.П. Стратулат // Труды Кишиневского СХИ, т. 144. – Кишинев: 1975. – с. 23.
97. Стратулат, М.П. Повышение эксплуатационной надежности машин при восстановительном ремонте [Текст]/М.П. Стратулат // Simpozion stiintific international, Injinerie agrara, Chismay; 2003. – p. 33.
98. Стратулат, М.П. Влияние электролитического хрома на выносливость стали [Текст]/ М.П. Стратулат, П.М. Татару, А.Р. Вембер // Lucrari stiintifice, v.6. Chisinau: 1998. – p. 107.
99. Stratulat, M Microduritatea acoperirilor si productivitatea procesului de cromare in electrolitul «Cromispel». Lucrari stiintifice, v.6, Chisinau, 1998, p. 45.
100. Стратулат, М.П. Упрочнение хромовых покрытий алмазным выглаживанием [Текст]/ М.П. Стратулат, Lucrari stiintifice, v.6, Chisinau, 1998. p. 48.
101. Стратулат, М.П. Износостойкость покрытий, полученных в бессульфатных электролитах хромирования [Текст]/ М. П. Стратулат, П.М. Татару, С.Ф. Склифос // Simpozion de comunicari stiintifice cu participare internationala in domeniul reparatiilor de masini, Chisinau, 1996. – p. 48.
102. Стратулат, М.П. Пути интенсификации процесса электроосаждения хрома [Текст]/ М.П. Стратулат, П.М. Татару, Ю.И. Булат //Simpozion stiintific jubiliar cu participare internationala. Lucrari stiintifice, Chisinau, 2000, p. 241.
103. Гроссу, Ф.П. Влияние газовыделения на концентрацию электролита, движущегося в аксиальном направлении цилиндрического конденсатора

- [Текст]/ Ф.П. Гроссу, М.П. Стратулат, П.М. Татару // Электронная обработка материалов, №5. Кишинев, 1993, - с.26.
104. Стратулат, М.П. Теоретические предпосылки и пути интенсификации процесса электроосаждения хрома [Текст]/ М.П. Стратулат // Загальнодержавний міжвідомчий науково – технічний збірник, Выпуск 28, Кіровоград. 1999. – с. 303.
105. Стратулат, М.П. Перспективы восстановления и упрочнения деталей машин ускоренным энергосберегающим электролитическим хромированием [Текст]/ М.П. Стратулат. «Упрочняющие технологии и покрытия»: - М: Машиностроение, 2005. – с. 28.
106. Стратулат, М.П. Получение прочносцепленных толстослойных хромовых покрытий для восстановления деталей машин [Текст]/М.П. Стратулат. «Ремонт, восстановление, модернизация», №5, 2006. – с. 16.
107. Стратулат, М.П. Сцепляемость упрочняющих электролитических хромовых покрытий с чугуновой подложкой деталей машин [Текст]/ М.П. Стратулат // Сборник материалов IV Международной научно-практической Интернет-конференции «Энерго- и ресурсосбережение – XXI век». Орел: ОрелГТУ, 2006. – с. 156.
108. Стратулат, М.П. Некоторые предпосылки улучшения служебных свойств хромовых покрытий при снижении атмосферного давления над электролитом [Текст]/ М.П. Стратулат // Сборник материалов V-ой Международной научно-практической Интернет-конференции «Энерго- и ресурсосбережение – XXI век», Орел, ОрелГТУ, 2007. – с. 128.
109. Стратулат, М.П. Некоторые аспекты энергосбережения при восстановлении и упрочнении деталей машин электролитическим хромированием [Текст]/ М.П. Стратулат, Г.В. Букалова // Сборник материалов VI-ой Международной научно-практической Интернет-конференции «Энерго- и ресурсосбережение – XXI век», Орел, ОрелГТУ, 2007. – с. 63.
110. Стратулат, М.П. Факторы энергосбережения при восстановлении и упрочнении деталей машин электролитическим хромом. [Текст]/

М.П. Стратулат // *Lucrari Stiintifice*, v.21, Chisinau, 2008. – p. 123.

111. Дехтярь, Л.И. Повышение прочности деталей сельскохозяйственной техники [Текст]/Л.И. Дехтярь, Б.В. Зильберман//Труды Кишиневского СХИ, т. 112, Кишинев: 1974, - с. 34.
112. Патент на изобретение № 2352692 [Текст]/бюллетень № 11, - М.: 2009.
113. Корнейчук. Н.И. Сравнительная износостойкость гальванопокрытий [Текст]/Н.И. Корнейчук, Д.М. Эрлих, А.И. Ковбасюк//Труды Кишиневского СХИ, т. 171, Кишинев: 1976. – с. 55.
114. Восстановление коленчатых валов хромированием в проточном электролите [Текст]/РТМ 70.0009.018-84. – М.: 1985. – 10 с.
115. Восстановление наружных и внутренних цилиндрических поверхностей хромирования в саморегулирующемся скоростном электролите [Текст]/РТМ 70.0009.020-84. – М.: 1985. – 10 с.

Научное издание

Стратулат Михаил Парфентьевич

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДЕТАЛЕЙ МАШИН
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ХРОМИРОВАНИЕМ**

Монография

Печатается в авторской редакции

Технический редактор Т.В. Внукова

Орловский государственный технический университет
Лицензия ИД №00670 от 05.01.2000 г.

Подписано к печати 16.07.2009 г. Формат 60x84 1/16.
Усл. печ. л. 15,4. Тираж 500 экз.
Заказ № _____

Отпечатано с готового оригинал-макета
на полиграфической базе ОрелГТУ
302030, г. Орел, ул. Московская, 65.