УДК 541.135

# Практика использования анодов из свинца при различных режимах хромирования

**Крамков И.С., Харламов В.И.**

Ключевые слова: хромирование, свинцовые аноды, анодный процесс.

Изучены особенности работы анодов из свинца в процессе хромирования. Смоделирована работа ванны хромирования с чередованием электролиза и техонологических пауз. Обнаружено, что образование оксидов свинца и хроматов на поверхности анодов в процессе работы ванны зависит от соотношения времени электролиза и времени бестокового режима. Приведены возможные объяснения полученных результатов.

# Practical experience in the use of lead anodes in chromium plating baths at different operating conditions

**Kramkov I.S., Kharlamov V.I.**

Key words: chromium plating, lead anodes, anode process.

A destruction of lead anodes related with continuous renovation of their surface layer due to exfoliation of $PbO_2$ oxide layer from the surface caused by evolving oxygen bubbles has been studied. As it demonstrated in Fig.1, the mass of the anode is decreasing with rising anode current density, especially at C.D. above 30 A/dm$^2$ (Fig.1). Mass decrease does not change appreciably within 20-30°C, but is reduces sharply above 40°C (Fig.2). Unlike this behaviour in the absence of anodic current mass is gradually increasing (Fig.3) due to the formation of chromate film on the anode surface, which consists of insoluble lead chromates. In the plating shop the cycles of anode polarization always have intervals of unpolarized state. This situation was simulated in the experiments. When chromium plating time and breaks was equal to 1:10 the mass of the anodes was increasing with every charge, and voltage is increasing in parallel due to the formation of chromate film in every cycle. When plating tank was used with maximum load and without brakes, the anodes mass was gradually decreasing and tank voltage was minimized (Fig.6). Alloyng of lead with tin (5%) always reduced the wear of the anodes at all types of operation.

## *Введение*

Электролитическое хромирование занимает особое место в гальванических производствах благодаря уникальным свойствам получаемых покрытий. Высокая коррозионная стойкость в атмосферных условиях и некоторых других средах, а также высокая твердость и износостойкость, позволяют использовать хромовые покрытия в различных парах трения, при производстве штамповочных и литейных инструментов, а также для декоративной отделки деталей.

При электроосаждении хрома в основном используются нерастворимые аноды из свинца и его сплавов.

Анодный процесс при электроосаждении хрома достаточно хорошо изучен, однако в технической литературе содержится мало данных о систематических исследованиях поведения ано-

дов в различных технологических режимах эксплуатации ванн хромирования.

В данной работе исследовалось анодное поведения свинца и его сплавов в электролите хромирования в условиях, соответствующих основным режимам технологических процессов в промышленности.

### *Методика исследований*

Для исследований был выбран «стандартный» сульфатный электролит хромирования состава (г/л): $CrO_3$ 250; $H_2SO_4$ 2,5. Для приготовления электролита и вспомогательных технологических растворов (травление, активация, снятие продуктов коррозии свинца) были использованы реактивы марок "ч", "хч" и дистиллированная вода.

Опыты проводили в термостатируемой ячейке объемом 600 мл, температура электролита поддерживалась с погрешностью ±1 °С. В качестве катодов использовались образцы из углеродистой стали. Предварительная обработка стальных образцов включала травление в растворе соляной кислоты с добавлением ингибитора коррозии ЦКН-61, химическое обезжиривание венской известью, промывку дистиллированной водой, активирование в разбавленном растворе соляной кислоты, промывку дистиллированной водой.

При электролизе использовались аноды из свинца марки С0 (ГОСТ 3778-98) и сплав Pb-Sn(5%), подвергшиеся предварительной обработке. Отливку проводили в стальной изложнице большой массы, обеспечивающей отвод тепла и ускорение процесса кристаллизации сплавов. Для устранения структурной неоднородности слитки прокатывали в вальцах и из них готовили электродные материалы-образцы размером 20x30x1 мм.

Разрушение анодов в бестоковом режиме изучали весовым методом. Для этого образцы анодного материала предварительно взвешивали, помещали в термостатируемую ячейку, наполненную электролитом. Через определенные промежутки времени образцы вынимали, тщательно промывали непроточной дистиллированной водой, сушили фильтровальной бумагой и прогревали при 100 °С в муфельной печи для удаления влаги, оставшейся в порах, до постоянного веса. По разнице в массе определялась динамика разрушения образцов.

Поведение анодов под током и во время многократного чередования электролиза и бестоковых пауз также изучали весовым методом.

### *Экспериментальные результаты и их обсуждение*

Основными критериями при выборе нерастворимого анода для процесса хромирования являются стабильные электрохимические характеристики, высокая коррозионная стойкость в электролите без тока и при наложении внешней поляризации, а также каталитическая активность электродного материала по отношению к реакции окисления трехвалентного хрома на его поверхности. В зависимости от требуемых характеристик покрытий, хромирование ведется в различных режимах, при которых могут варьироваться как температура, так и плотность тока.

В процессе электролиза на свинцовых анодах образуется достаточно устойчивая фазовая плёнка, состоящая из нерастворимого в этих условиях диоксида свинца. Образование $PbO_2$ происходит в результате взаимодействия растворяющегося свинца с выделяющимся на аноде кислородом. В начале электролиза происходит рост этой фазовой пленки. Однако при достижении определенной толщины пленка частично разрушается пузырьками выделяющегося кислорода. В процессе длительной эксплуатации свинцовых анодов происходит постоянное обновление поверхностного слоя $PbO_2$ из-за непрерывного отделения оксидной пленки от поверхности анода (шламообразование), а периодическое взвешивание анодов показывает убыль их массы. С повышением анодной плотности тока масса свинца уменьшается (рис.1). Причем, при повышении анодной плотности тока более 30 А/дм$^2$ убыль массы анода происходит с достаточно большой скоростью.

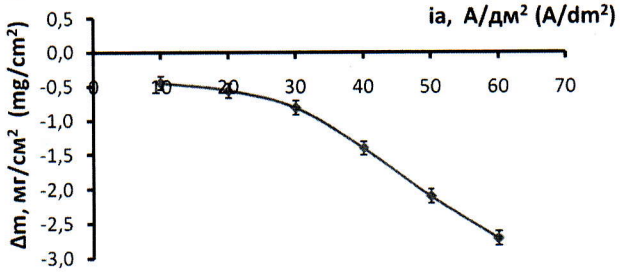


**Рис.1.** Зависимость изменения массы свинцового анода от анодной плотности тока. Время электролиза 6 ч.
**Fig. 1.** Mass variation of Pb anode vs. anode C.D. Electrolysis duration 6 h

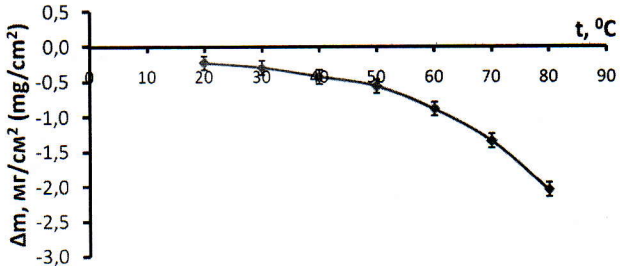


**Рис.2.** Зависимость изменения массы свинцового анода от температуры электролита.
Время электролиза 6 ч. $i_a$ 25 А/дм$^2$.
**Fig. 2.** Mass variation of Pb anode vs. solution temperature. Electrolysis duration 6 h. Anode C.D. 25 A/dm$^2$

Температурный режим электролиза также оказывает влияние на изменение массы свинцовых анодов (рис. 2). При изменении температуры в интервале 20-30 °С масса анодов уменьшается незначительно, а дальнейший рост температуры (свыше 50°С) ведёт к резкому увеличению убыли массы анодов.

Сопоставив данные, приведенные рис.1 и рис.2, можно утверждать, что наибольшее разрушение свинцовых анодов происходит при условиях электролиза, соответствующих получению толстых износостойких хромовых покрытий (ik 40-60 А/дм$^2$, ia 25-30 А/дм$^2$, t 50-80 °С). Следует иметь в виду, что при локальных перегревах электролита иногда может наблюдаться повышенный износ анодного материала. В этом случае может понадобиться перемешивание общего объема раствора.

Большинство исследований свойств анодов было связано с образованием на их поверхности оксида свинца непосредственно в процессе электролиза [3, 4, 5] и, в меньшей степени, образование хромата свинца в отсутствие тока.

В процессе эксплуатации ванн хромирования имеет место периодическое нахождение анодов в электролите без тока, что оказывает существенное влияние на их работу. Поэтому была изучена коррозионная стойкость свинца в электролите хромирования в отсутствие тока. В отличие от поведения анодов при наличии внешней поляризации, при нахождении анодов в бестоковом режиме масса свинцового образца увеличивается (рис. 3). Связано это с тем, что на их поверхности образуется пленка, состоящая преимущественно из нерастворимых хроматов свинца, что подтверждается визуальными наблюдениями.

Наличие пленки из хроматов свинца на поверхности анода нежелательно, поскольку хромат свинца – нерастворимое токонепроводящее соединение. Образующиеся хроматы закрывают поверхность анодов, что приводит к их пассивации, и как следствие – к увеличению напряжения на ванне.

При нахождении анодов в растворе без тока свыше 12-14 часов наблюдается частичное отслаивание хроматной пленки (шламообразование), поскольку она имеет рыхлую структуру и плохое сцепление с поверхностью анода. При этом частично обнажается поверхность свинца, на которой образуются новые хроматы. Поэтому необходимо извлекать аноды из ванны во время технологических перерывов (в ночное время, в выходные, праздники) во избежание пассивации их поверхности образующейся хроматной пленкой.

Однако есть технологические перерывы, связанные с заданной программой процесса. В технологическом процессе хромирования всегда возможно чередование нахождения анодов в гальванической ванне под током и без тока. В настоящем исследовании моделировались режимы нанесения декоративных или твердых износостойких хромовых покрытий, соответствующие условиям работы ручных или автоматических гальванических линий. Одним из наиболее показательных примеров такого чередования является процесс декоративного хромирования, при котором время электролиза может быть значительно меньше времени нахождения анодов не под током.

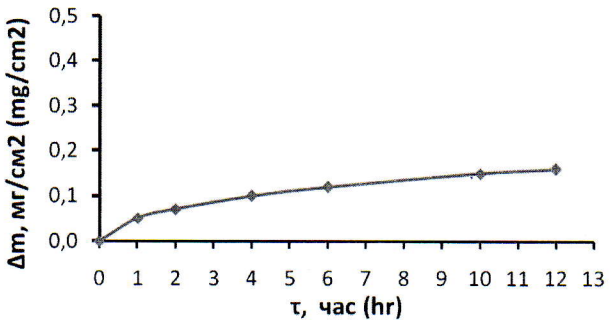


**Рис.3.** Зависимость изменения массы свинцового анода от времени его нахождения в электролите хромирования без тока. t 50°С.

Fig. 3. Mass variation of Pb anode vs. hold it up time in the Cr plating solution without current. t 50°C

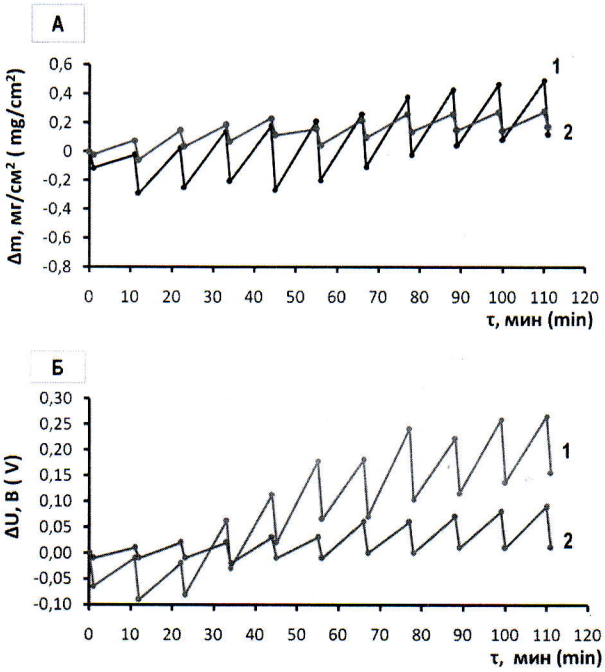


**Рис.4.** Изменение массы анода (А) и напряжения на ячейке (Б) в процессе декоративного хромирования. ia 25А/дм$^2$; t 50°С. Время осаждения 1 мин., время паузы 10 мин. Аноды: 1. - Pb; 2. – Pb+5%Sn

**Fig. 4.** Variation of Pb anode mass (A) and voltage on the cell (Б) during decorative chromium plating. C.D. 25A/dm$^2$; t 50°C. Plating time 1min., pause time 10 min. Anodes: 1. - Pb; 2. – Pb+5%Sn

Эксперимент проводили при ik 50 А/дм$^2$, ia 25 А/дм$^2$ и t 50 °С, при этом время каждого электроосаждения составляло 1 мин, а время паузы – 1 мин, 5 мин, 10 мин. Суммарное время процесса равнялось $\tau_{сумм}=\tau_{эл\text{-}за}\cdot n$ (где n – количество обработанных подвесок).

При проведении экспериментов измерялось как изменение массы образцов, так и изменение напряжения на электрохимической ячейке. Поскольку исследования проводились в ячейке заданных размеров в электролитах одинакового состава при одинаковых параметрах электролиза, то изменения напряжения относили к изменениям фазовой пленки.

При электролизе в режиме $\tau_{эл\text{-}за}/\tau_{паузы} = 1/10$ (рис. 4) масса анодов увеличивается с каждой обработанной подвеской, при этом одновременно наблюдается возрастание напряжения на электрохимической ячейке.

Следовательно, непосредственно во время электролиза масса анодов уменьшается вследствие опадения с них оксидов свинца, в то время как во время паузы масса анодов, напротив, увеличивается. Такой характер поведения анодов объясняется образованием в бестоковом режиме нерастворимых токонепроводящих хроматов и

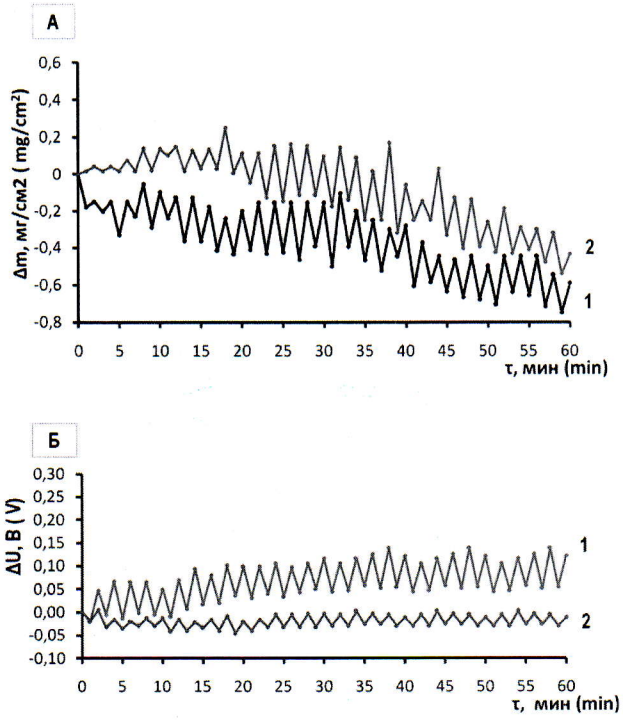


**Рис. 6.** Изменение массы анода (А) и напряжения на ячейке (Б) в процессе декоративного хромирования. $i_a$ 25 А/дм$^2$; t 50°С. Время электролиза: 1 мин. Время паузы: 1 мин. Аноды: 1 - Pb; 2 – Pb+5%Sn

**Fig. 6.** Variation of Pb anode mass (A) and voltage on the cell (Б) during decorative chromium plating. C.D. 25A/dm$^2$; t 50°C. Plating time 1min., pause time 1 min. Anodes: 1 - Pb; 2 – Pb+5%Sn

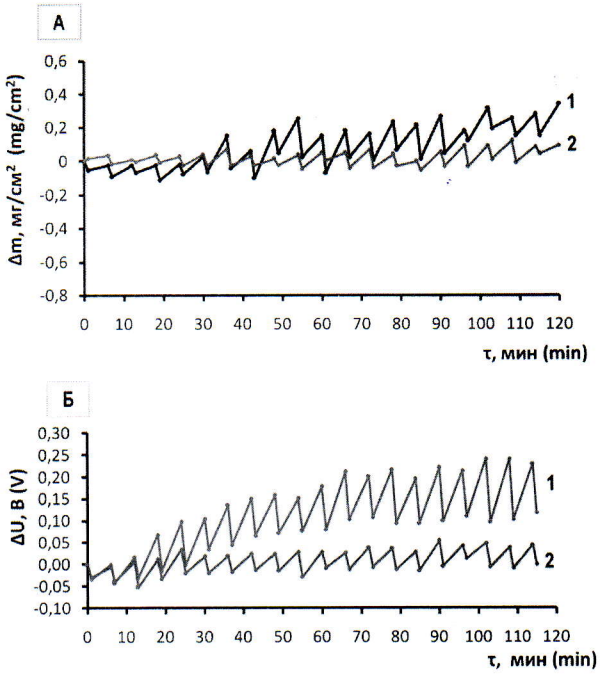


**Рис.5.** Изменение массы анода (А) и напряжения на ячейке (Б) в процессе декоративного хромирования. $i_a$ 25А/дм$^2$; t 50°С. Время электролиза 1 мин. Время паузы 5 мин. Аноды: 1 - Pb; 2 – Pb+5%Sn

**Fig. 5.** Variation of Pb anode mass (A) and voltage on the cell (Б) during decorative chromium plating. C.D. 25A/dm$^2$; t 500C. Plating time 1min., pause time 5 min. Anodes: 1 - Pb; 2 – Pb+5%Sn

последующим их частичным удалением с поверхности электрода в процессе электролиза пузырьками кислорода, образующегося на аноде. Не удаленные хроматы включаются в состав анодной пленки, понижая её общую электропроводность и увеличивая напряжение на ванне.

Таким образом, основным источником шлама в режиме $\tau_{эл\text{-}за}/\tau_{паузы} = 1/10$ являются хроматы, удаляемые с поверхности анода пузырьками выделяющегося кислорода.

При уменьшении продолжительности технологических пауз (рис. 5) на поверхности анода образуется меньшее количество хроматов и во время электролиза происходит более полная очистка поверхности. При более длительной ритмичной работе ванны наблюдалось уменьшение общей массы анодов.

В режиме максимальной загрузки гальванической ванны ($\tau_{эл\text{-}за}/\tau_{паузы}$=1, время паузы 1 мин, рис. 6) наблюдается монотонная убыль массы анодов (А), что связано с полной очисткой поверхности анодов от хроматов в процессе электролиза. Это подтверждается визуальными наблюдениями и данными об изменении напряжения на ячейке.

Показано, что использование свинца в качестве нерастворимых анодов приводит к шламо-

образованию и расходу анодного материала. Легирование свинца 5% олова уменьшает скорость разрушения анодов при всех исследованных технологических режимах.

### *Список литературы*

1. Солодкова Л. Н., Кудрявцев В. Н. Электролитическое хромирование. // Москва, "Глобус", 2007, 191 с.
2. Ващенко С.В., Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Высокопроизводительный электролит износостойкого хромирования//Гальванотехника и обработка поверхности. – 2003. - т. 9, №3. – С. 31-33.
3. Ващенко С.В., Соловьева З.А. Влияние органических добавок на работу свинцовых анодов в ваннах хромирования//Гальванотехника и обработка поверхности. - 1994. - т. 3, №4. - С.17.
4. Ващенко С. В., Соловьева З. А. Анодное поведение свинца в хромовокислых электролитах// Электрохимия. – 1997 – т. 33 - С.726-728
5. Шлугер М.А. Вопросы теории хромирования.// Изд. политической и научной литературы Литовской ССР. 1959.
6. Шлугер М.А. Ускорение и усовершенствование хромирования деталей машин// Машгиз, 1961. 140 с.
7. Гальванотехника: Справ. изд. Ажогин Ф.Ф, Беленький М.А. и др. М.: Металлургия, 1987. 736 с.

### *Сведения об авторах*

**Крамков Иван Сергеевич**, аспирант, кафедра ТЭП, РХТУ им Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл., 9

**Харламов Валерий Игоревич**, д.х.н, проф., кафедра ТЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, тел. (499)978-56-51, e-mail: hvi56@mail.ru

**Kramrov Ivan**, post graduate student, Electrochem. Eng, Dept., Mendeleyev Univ. of Chem. Technology, 125047, Moscow, Miusskaya sqv. 9

**Harlamov Valerii**, Prof. Doctor of Cemical Sciencies, tel. - (499)978-56-51, e-mail: hvi56@mail.ru