

УДК 544.6.018

ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОМИСЛОВИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ  
ХРОМУВАННЯ

Калюжин О. С., Кислова О. В.

Київський національний університет технологій та дизайну

**Мета.** Дослідити ефективність використання промислових електролітів різного складу для проведення електролітичного хромування, порівняти технічні характеристики режимів нанесення та якість утворених покриттів.

**Методика.** Аналіз інформації щодо умов нанесення, якості утворених хромових покриттів при застосуванні сульфатних електролітів різного складу, тетрахроматного та саморегулюючого сульфатно-гексафторосилікатного електролітів хромування з метою пошуку оптимального електроліту; порівняння переваг та недоліків проведення гальванічного хромування з використанням зазначених вище електролітів.

**Результати.** Серед розглянутих електролітів певні переваги має саморегулюючий сульфатно-гексафторосилікатний електроліт. Його перевагою є відсутність необхідності постійного коригування складу, він менш чутливий до змін температури та до забруднення розчину залізом, міддю і іншими металами, характеризується підвищеним виходом за струмом та високою розсіювальною здатністю. Проте серйозним недоліком даного електроліту є висока корозійна здатність гексафторосилікатних аніонів щодо нерозчинних свинцевих анодів.

**Наукова новизна.** Запропоновано оптимальний склад саморегулюючого сульфатно-гексафторосилікатного електроліту хромування, використання якого не потребує постійного коригування складу за рахунок наявності малорозчинних сполук – кальцій сульфату та калій гексафторосилікату - та утворює блискучі покриття в ширшому температурному інтервалі.

**Практична значимість.** Застосування саморегулюючого сульфатно-гексафторосилікатного електроліту є економічно вигідним, оскільки забезпечує утворення якісного покриття без використання додаткових технологічних операцій.

**Ключові слова:** хромування, саморегулюючий, сульфатний, тетрахроматний електроліти

Механізм електроосадження хрому дуже складний. Під час хромування на катоді одночасно протікають наступні процеси: відновлення шестивалентного хрому до тривалентного; осаження хрому; виділення водню; утворення на поверхні катода тонкої плівки, що складається з продуктів відновлення хромової кислоти і активного аніону [1]. Якість нанесених покриттів залежить від складу та температури електроліту, густини струму. Ці параметри впливають на зовнішній вигляд і характеристики нанесеного шару. При цьому важливою відмінністю хромування від електрохімічного нанесення інших металів є використання в складі електроліту не солей хрому, а його

кислоти. З цим пов'язані деякі труднощі процесу - вихід за струмом на 1-2 порядки менший, ніж для інших металів, і, відповідно, використовують набагато вищі значення густини струму. Значний вплив відіграє і температура гальванування [2, 3].

### **Постановка завдання**

Дослідити застосування електролітів різного складу для оптимізації проведення процесу електрохімічного хромування в промислових умовах, порівняти особливості утворення та якість покриттів з електролітів різного складу.

### **Результати досліджень**

Для проведення процесу хромування найчастіше застосовують універсальні сульфатні електроліти [4]. До них відносять: розведений, стандартний і концентрований електроліти, до складу яких входять хромові кислоти  $H_2CrO_4$  і  $H_2Cr_2O_7$  і сульфат-аніони  $SO_4^{2-}$ , а також сполуки тривалентного хрому. Склад та характеристики цих типів електролітів наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

### **Порівняльна характеристика сульфатних електролітів хромування**

Тип електроліту	Концентрація, г/л		Загальна характеристика
	$CrO_3$	$H_2SO_4$	
Розбавлений	150-175	1,5-1,75	Вихід за струмом 16-18 %. Розсіювальна здатність вища. Твердість осадів найвища. Склад електроліту в процесі експлуатації змінюється швидко, включаючи співвідношення компонентів. Схильність до утворення шорстких осадів при великій товщині покриття (понад 100 мкм).
Стандартний	220-250	2,2-2,5	Вихід за струмом 12-14%. Розсіювальна здатність середня. Склад електроліту та співвідношення компонентів в процесі експлуатації змінюються повільно. Твердість осадів висока.
Концентрований	275-300	2,75-3,0	Вихід за струмом 8-10%. Розсіювальна здатність низька. Склад електроліту є постійним. Твердість осадів найнижча.

Відомо, що якість та властивості хромового покриття залежать від співвідношення густини струму та температури [1, 4]. Стандартний електроліт хромування застосовується на практиці найчастіше, оскільки склад електроліту та співвідношення компонентів в процесі експлуатації змінюються повільно. При середніх значеннях виходу за струмом (до 14%), густині струму 30-60 А/дм<sup>2</sup> і температурі 45-55 °С з цього електроліту осаджують товсті осади (до 300 мкм) при менших витратах електроенергії за рахунок більш високої електропровідності

електроліту. Величина виходу за струмом в усіх типах електролітів хромування зменшується з підвищенням концентрації хромового ангідриду. Проте з високими концентраціями хромового ангідриду можна працювати при вищих значеннях густини струму, що інтенсифікує процес хромування і збільшує вихід за струмом [2].

Відомі дві основні структурні модифікації електролітично відновленого хрому [3]:

- $\alpha$ -Cr з кубічної об'ємно-центрованою кристалічною ґраткою і густиною 7,1 г/см<sup>3</sup> (утворюється переважно при високій густині струму і підвищеній температурі електроліту);
- $\beta$ -Cr з щільноупакованою гексагональною кристалічною ґраткою і густиною 6,08 г/см<sup>3</sup> (утворюється переважно при низькій густині струму і кімнатній температурі). Модифікація  $\beta$ -Cr стійка тільки при температурах нижче 25 °С, а при більш високих температурах вона переходить в стабільну форму  $\alpha$ -Cr. Твердість кубічного хрому значно вище твердості гексагонального та залежить від режиму електролізу.

При хромуванні застосовують нерозчинні аноди, оскільки хром розчиняється на аноді з більшим виходом за струмом, ніж осідає на катоді, і переходить в розчин у вигляді іонів різної валентності. У процесі електролізу аноди покриваються шаром оксиду свинцю (IV) PbO<sub>2</sub>, який є каталізатором процесу  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$  і захищає аноди від руйнування [4].

Ще одним промисловим типом електроліту хромування є тетрахроматний електроліт. Він відрізняється від універсальних тим, що хромова кислота нейтралізується лугом і знаходиться у вигляді натрій тетрахромату:



Склад електроліту та режим хромування наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

#### Склад та характеристики тетрахроматного електроліту хромування

Найменування	Хім. формула	Концентр. г/л	Вихід за струмом	Температура, °С	Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	Розсіювальна здатність
Хромовий ангідрид	CrO <sub>3</sub>	375-450	25-30	15-25	30-50	Висока
Натрій гідроксид	NaOH	50-70				
Сульфатна кислота	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,8-1				
Магній сульфат	MgSO <sub>4</sub>	2-3				
Тривалентний хром (утв. в електроліті)	Cr <sup>3+</sup>	5-20				

Електроліт рекомендується застосовувати для нанесення захисно-декоративних покриттів без підшару міді і нікелю (товщина хромового покриття 10-15 мкм); відновлення деталей хромуванням (утворюються неблизкучі осади невисокої твердості); хромування деталей з складною конфігурацією. дозволяє отримувати практично безпористі покриття хрому, що відрізняються високою корозійною стійкістю. Можливість безпосередньо наносити хром з тетрахроматних електролітів на сталь, латунь і цинкові сплави пояснюється тим, що в результаті нейтралізації хромової кислоти агресивність розчину помітно знижується.

Отже, хромування в електролітах з додаванням сульфатної кислоти має ряд загальних недоліків: низький вихід металу за струмом, постійна зміна складу електроліту. Останній недолік усунуто в саморегулюючих електролітах хромування.

Принцип саморегулювання заснований на тому, що в електроліт вводяться солі сульфату стронцію та гексафторосилікату калію, які мають обмежену розчинність в хромовому електроліті. Оскільки ці солі знаходяться в електроліті в кількості, що перевищує їх розчинність, тому при зміні концентрації іонів  $SO_4^{2-}$  і  $SiF_6^{2-}$  в розчині автоматично відновлюється їх співвідношення. Ці солі перебувають в невеликому надлишку на дні ванни у вигляді твердої фази; вміст сторонніх аніонів в розчині при постійній температурі і зміні концентрації хромового ангідриду буде автоматично підтримуватися постійним за рахунок часткового розчинення цього надлишку. Рекомендований склад електроліту наведено нижче (табл. 3).

Таблиця 3

**Склад та характеристики саморегулюючого електроліту хромування**

Найменування	Хім. формула	Концентр. г/л	Вихід за струмом	Температура, °С	Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	Розсіювальна здатність
Хромовий ангідрид	CrO <sub>3</sub>	250	18-20	55-65	40-80	Висока
Стронцій сульфат	SrSO <sub>4</sub>	6				
Калій гексафторосилікат	K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	20				

Перевагою цього електроліту є відсутність необхідності постійного коригування складу, він менш чутливий до змін температури та до забруднення розчину йонами феруму, купруму та інших металів, характеризується вищим виходом за струмом.

**Висновки**

Серед розглянутих електролітів певні переваги має саморегулюючий сульфатно-гексафторосилікатний електроліт. Його перевагою є постійний склад за рахунок наявності малорозчинних сполук (кальцій сульфату та калій гексафторосилікату). Він менш чутливий до забруднення розчину йонами феруму, купруму та інших металів та до зміни температури, що дає можливість утворювати якісні блискучі покриття в ширшому температурному інтервалі. Даний електроліт характеризується більшим виходом за струмом та високою розсіювальною здатністю. Проте серйозним його недоліком є висока корозійна здатність гексафторосилікатних аніонів щодо нерозчинних свинцевих анодів.

**Список використаних джерел**

1. Сайт «Справочник химика»: Химия и химическая технология [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: <https://chem21.info/info/1804789>
2. Синдеев Ю. Г. Гальванические покрытия. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2000. – 251 с.
3. Гамбург Ю. Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. – М. : Техносфера, 2006. – 216 с.
4. Сайт «Общие сведения о гальванотехнике» [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: [studfile.net/preview/6811842](http://studfile.net/preview/6811842)

**References**

1. Sayt «Spravochnik khimika»: *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Site «Chemist Handbook»: Chemistry and Chemical Technol.]. Retrieved from <https://chem21.info/info/1804789> [in Russian].
2. Sindeyev, Yu.G. (2000). *Gal'vanicheskiye pokrytiya* [Electroplated coatings]. Rostov-na-Donu: Fenics [in Russian].
3. Gamburg, Yu.D. (2006). *Gal'vanicheskiye pokrytiya. Spravochnik po primeneniyu* [Electroplated coatings. Handbook of application]. Moscow: Technosphaera [in Russian].
4. Sayt «Obschie svedeniya o galvanotekhnike» [Site «General information about electroplating»]. Retrieved from [studfile.net/preview/6811842](http://studfile.net/preview/6811842)

**Kalyuzhin Oleksandr**[kaliuzhyn@gmail.com](mailto:kaliuzhyn@gmail.com)*Kyiv National University of  
Technologies and Design***Kislova Olga**ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0223-1860>[kievkislova@gmail.com](mailto:kievkislova@gmail.com)*Kyiv National University of  
Technologies and Design*

**Сравнительная характеристика промышленных электролитов хромирования****Калюжин А. С., Кислова О. В.***Киевский национальный университет технологий и дизайна*

**Цель.** Исследовать эффективность использования промышленных электролитов различного состава для проведения электролитического хромирования, сравнить технические характеристики режимов нанесения и качество образованных покрытий.

**Методика.** Анализ информации об условиях нанесения и качества хромовых покрытий при применении сульфатных электролитов различного состава, тетрахроматного и саморегулирующегося сульфатно-гексафторосиликатного электролитов с целью поиска оптимального состава электролита; сравнения преимуществ и недостатков проведения гальванического хромирования с использованием указанных выше электролитов.

**Результаты.** Среди рассмотренных электролитов определенные преимущества имеет саморегулирующийся сульфатно-гексафторосиликатный электролит. Его преимуществом является отсутствие необходимости постоянной корректировки состава, он менее чувствителен к изменениям температуры и к загрязнению раствора железом, медью и другими металлами, характеризуется повышенным выходом по току и высокой рассеивающей способностью. Однако серьезным недостатком данного электролита является высокая коррозионная способность гексафторосиликатных анионов по отношению к нерастворимым свинцовым анодам.

**Научная новизна.** Предложен оптимальный состав саморегулирующегося сульфатно-гексафторосиликатного электролита хромирования, использование которого не требует постоянной корректировки состава за счет наличия малорастворимых соединений – кальций сульфата и калий гексафторосиликата – и образует блестящие покрытия в широком температурном интервале.

**Практическая значимость.** Применение саморегулирующегося сульфатно-гексафторосиликатного электролита является экономически выгодным, поскольку обеспечивает образование качественного покрытия без использования дополнительных технологических операций и расширяет температурный интервал проведения процесса.

**Ключевые слова:** хромирование, саморегулирующийся, сульфатный, тетрахроматный электролиты

**Comparative characteristics of industrial chromium plating electrolytes****Kalyuzhin A. S., Kyslova O. V.***Kiev National University of Technology and Design*

**Purpose.** To investigate the efficiency of using industrial electrolytes of various compositions for electrolytic chromium plating, to compare the technical characteristics of the deposition modes and the quality of the formed coatings.

**Methodology.** Analysis of information about the conditions of application and the quality of chromium coatings when using sulfate electrolytes of various compositions, tetrachromate and self-regulating sulfate-hexafluorosilicate electrolytes in order to find the optimal electrolyte composition; comparing the advantages and disadvantages of galvanic chromium plating carrying out with using the above electrolytes.

**Findings.** Among the considered electrolytes, the self-regulating sulfate-hexafluorosilicate electrolyte has certain advantages. Its advantage is that there is no need to constantly adjust the composition, it is less sensitive to temperature changes and to contamination of the solution with iron, copper and other metals. It is characterized by increased current efficiency and high scattering power. However, a serious drawback of this electrolyte is the high corrosive capacity of hexafluorosilicate anions with respect to insoluble lead anodes.

**Originality.** An optimal composition of self-regulating sulfate-hexafluorosilicate chromium plating electrolyte has been proposed, the use of which does not require constant composition adjustment due to the presence of poorly soluble compounds – calcium sulfate and potassium hexafluorosilicate – and forms shiny coatings in a wide temperature range.

**Practical value.** The use of a self-regulating sulfate-hexafluorosilicate electrolyte is economically beneficial, since it ensures the formation of a high-quality coating without the use of additional technological operations and extends the temperature range of the process.

**Keywords:** chromium plating, self-regulating, sulfate, tetrachromate electrolytes