

УДК 621.357.7

**ОСОБЛИВОСТІ ГАЛЬВАНІЧНОГО ХРОМУВАННЯ
В ЕЛЕКТРОЛІТАХ РІЗНОГО СКЛАДУ****Гондзьо О. В., Кислова О. В.**

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. Дати загальну характеристику сучасних промислових електролітів хромування. Дослідити залежність якості та споживчих характеристик утворених покриттів від складу електролітів та умов проведення хромування.

Методика. Порівняльний аналіз за даними літератури промислових електролітів хромування, технологічних особливостей електрохімічного нанесення покриттів з електролітів різного складу, характеристик утворених осадів.

Результати. Сучасні електроліти хромування мають різноманітний склад та утворюють покриття з різними характеристиками та призначенням. Модифікація існуючих електролітів значно розширює можливості нанесення хромового покриття та його якість, а також створює умови для зниження собівартості готової продукції та зменшує забруднення навколишнього середовища.

Наукова новизна. Показано, що застосування нових способів та модифікованих електролітів хромування значно підвищують вихід за струмом та забезпечують утворення якісних та енергоефективних покриттів.

Практична значимість. Встановлено вплив складу електроліту та умов нанесення покриття (концентрація компонентів електроліту, температура, густина струму) на якість утворених осадів та ефективність проведення хромування.

Ключові слова: гальванічне покриття, хромування захисне, декоративне, електроліти хромування

Хромування є одним із найпопулярніших видів гальванічних покриттів. Його застосовують для захисту від корозії, підвищення механічної стійкості і декоративного оздоблення поверхні виробів [1]. Хромовані покриття характеризуються наступними властивостями: високою твердістю та зносостійкістю, низьким коефіцієнтом тертя, здатні міцно зчеплюватись з основним металом, а також є хімічно і термостійкими. Перевагою покриттів з хрому є те, що деталі виходять блискучими безпосередньо в гальванічних ваннах і не потребують додаткового полірування механічним шляхом. Гальванічне хромування забезпечує підвищену відбивну здатність поверхні виробу переважно за рахунок зменшення розмірів зерна хрому і шорсткості поверхні покриття.

Постановка завдання

Порівняти вплив складу електролітів та умов проведення електрохімічного нанесення хрому на характер та якість утворених покриттів.

Результати досліджень

Електролітичне хромування засноване на застосуванні сполук трьох- і шестивалентного хрому (в залежності від виду покриття) [2, 3]. При застосуванні шестивалентного хрому основною складовою частиною електроліту виступає хромовий ангідрид та сульфатна (сірчана) кислота [1].

Для хромування у промисловості застосовуються три різновиди сульфатного електроліту: розбавлений, універсальний (стандартний) і концентрований [1]. Склад сульфатних електролітів та умови хромування наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Склад сульфатних електролітів та умови хромування

Складові електроліту Умови хромування	Розбавлений електроліт	Універсальний електроліт	Концентрований електроліт
Хромовий ангідрид	150 г/л	250 г/л	350 г/л
Сульфатна кислота	1,5 г/л	2,5 г/л	3,5 г/л
Катодна густина струму	45-100 А/дм ²	15-60 А/дм ²	10-30 А/дм ²
Температура розчину	55-60 °С	45-55°С	35-45°С

Для цих електролітів необхідно чітко дотримуватись співвідношення між кількістю сірчаної кислоти та ангідридом 1:100. Відхилення від даного співвідношення призводить до утворення нерівномірного покриття, наявності плям та можливим відшаровуванням захисного шару.

Стандартний електроліт хромування має деякі недоліки. Він дуже чутливий до коливань температури та допускає тільки незначне відхилення ($\pm 2^\circ \text{C}$) від робочого режиму процесу. Необхідно також підтримувати постійну густина струму і стежити за співвідношенням між концентраціями хромового ангідриду і сірчаної кислоти, що пов'язано з постійною потребою коригування електроліту.

Ці недоліки усувають в саморегулюючому електроліті (табл. 2) з автоматично регульованою концентрацією сульфат-іонів. Вони містяться в електроліті у вигляді надлишку важкорозчинного сульфату стронцію на дні ванни. При зменшенні концентрації іонів SO_4^{2-} в розчині осад поступово розчиняється [2].

Саморегулюючий електроліт мало чутливий до коливань температури і густини струму і дозволяє отримувати хромові покриття з продуктивністю в 1,5 рази вище, ніж в стандартному. Введення в електроліт калій гексафторосилікату сприяє стабільності електроліту, однак наявність іонів фтору призводить до швидкого руйнування

свинцевого покриття хромових ванн. Тому замість свинцю ванни футерують керамікою, фторопластом н іншими стійкими матеріалами товщиною 2-3 мм. Через руйнівну дію саморегулюючого електроліту аноди виготовляють не з чистого свинцю, а з свинцево-олов'яного сплаву з вмістом олова до 10%. Оскільки цей електроліт виявляє протравлюючу дію на поверхню сталевих деталей, особливо па внутрішні порожнини і отвори, то складнопрофільні деталі не рекомендується покривати в саморегулюючих електролітах [1].

Таблиця 2

Склад електролітів та умови хромування

Саморегулюючий електроліт	Тетрахроматний електроліт	Проточний електроліт
Сировина хімічна 260-300 г/л Стронцій сірчаноокислий 5,5-6,5 г/л Калій гексафторосилікат 18-20 г/л Вихід за струмом 17-19% Температура 55-65 °С Густина струму 40-80А/дм ²	Сировина хімічна 350-400 г/л Кислота сірчана 1,5-3,0 г/л Їдкий натр 40-60 г/л Вихід за струмом 25-30% Температура 15-25 °С Густина струму 40-80 А/дм ²	Сировина хімічна 150 г/л Кислота сірчана 1,5 г/л Відстань між електродами 2,5 мм Швидкість протікання електроліту 10-100 см/с Густина струму 60-160 А/дм ²

Тетрахроматний електроліт (табл. 2) є енергоефективним електролітом, оскільки проведення процесу хромування з його використанням не потребує нагрівання. Цей електроліт має підвищену розсіюючу і зчеплюючу здатність і характеризується високим виходом за струмом. Він найкраще підходить для нанесення гальванічних покриттів на складнопрофільні деталі без допоміжних анодів.

За рахунок зв'язування більшої частини хромової кислоти натрій гідроксидом агресивність електроліту різко знижується, і в ньому можна безпосередньо хромувати деталі зі сталі, латуні, цинкових сплавів і ін. Оскільки густина струму в тетрахроматних електролітах висока, необхідне інтенсивне охолодження для забезпечення температури електроліту не вище 25 °С. Покриття, отримане з тетрахроматного електроліту, має низьку внутрішню напругу і знижену пористість, внаслідок чого воно може застосовуватися для захисту основного металу без підшару міді і нікелю. Недоліком тетрахроматного електроліту є низька твердість покриття (3500-4000 МПа), що не дозволяє використовувати його для захисту деталей, які піддаються значному механічному зносу. Крім того, тетрахроматні електроліти недоцільно використовувати для декоративного оздоблення, оскільки осаді хрому утворюються сірими матовими і

надання їм блиску за допомогою полірування є надзвичайно трудомістким. Для приготування тетрахроматного електроліту розчиняють необхідну кількість хромового ангідриду в воді і визначають вміст сульфатів в розчині. В окремій ємності розчиняють їдкий натр і обережно доливають його до розчину хромового ангідриду. Після охолодження розчину в нього вводять незначну кількість сірчаної кислоти.

Для підвищення швидкості процесу застосовують хромування в проточному електроліті і в ультразвуковому полі. Ці методи дозволяють значно збільшити робочі густини струму і отримати якісні осади з вищим виходом за струмом [1].

При хромуванні в проточному електроліті (табл. 2) максимальна густина струму залежить від швидкості протікання електроліту і відстані між анодом і катодом. Чим більшою буде швидкість протікання електроліту і відстань між електродами, тим вищою є межа густини струму. Накладення ультразвукового поля при хромуванні підвищує густина струму до 200 А/дм^2 , покращує адгезивну здатність електроліту. При хромуванні в стандартному електроліті при густині струму $100\text{-}200 \text{ А/дм}^2$ і температурі $50\text{-}60^\circ \text{ С}$ з накладенням ультразвукового поля інтенсивністю $2\text{-}3 \text{ Вт/см}^2$ отримують осади підвищеної твердості з високим виходом за струмом. При хромуванні в тетрахроматному електроліті з додаванням солей кальцію при густині струму до 200 А/дм^2 і інтенсивності ультразвукового поля $1,0\text{-}1,5 \text{ Вт/см}^2$ утворюються осади з мікротвердістю $6000\text{-}11000 \text{ МПа}$; вихід за струмом при цьому становить 40% . Застосування ультразвуку рекомендується також при безпосередньому хромуванні алюмінієвих сплавів без проміжного підшару.

Незважаючи на високу хімічну стійкість хромових покриттів, вони характеризуються високою пористістю і без додаткового безпористого шару з іншого металу не забезпечують надійного захисту металу основи від корозії [2]. Як основу застосовують як металеві, так і неметалеві матеріали: нікель, мідь, пластик, дерево, скло, алюміній. Найчастіше хромування здійснюють по підшару мідь-нікель або нікель-мідь-нікель. Товщина шару хрому при такому покритті зазвичай не перевищує 1 мкм . Розсіююча здатність хромових електролітів невисока, що обумовлює погане покриття внутрішніх поверхонь і складних рельєфів деталей. Для підвищення рівномірності покриттів застосовують спеціальні підвіски і додаткові екрани.

Ванни хромування обладнуються витяжною вентиляцією для видалення парів отруйної хромової кислоти та очисними спорудами для стічних вод для запобігання викидам Cr^{6+} у відкриті водойми [5].

Різними можуть бути і способи нанесення захисного шару (залежно від цілей та обладнання). Найбільшого застосування набув метод з використанням ванн та розчинів електролітів. Також часто застосовується напилення за допомогою газового пальника при насенні компонентів в дисперсному вигляді або шляхом гарячої прокатки нанесеного металу з однієї або декількох сторін. Використовують і дифузний метод, при якому відбувається глибоке проникнення молекул захисного шару всередину оброблюваної поверхні при сильному нагріванні, а також метод гарячого покриття шляхом занурення виробу в розплавлений метал [1].

Висновки

Процес хромування дорогих і довготривалих, потребує чіткого дотримання всіх технологічних норм та жорстких вимог до режиму роботи ванн. Незначні відхилення від складу електроліту, необхідної густини струму, температури та інших параметрів неминуче призводять до погіршення якості покриттів.

Сучасні електроліти хромування мають різноманітний склад та утворюють покриття з різними характеристиками та призначенням. Модифікація існуючих електролітів значно розширює можливості нанесення хромового покриття та його якість, а також створює умови для зниження собівартості готової продукції.

Список використаних джерел

1. Сайт «Гальванические покрытия» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://zctc.ru/sections/chromium>
2. Середюк В. О. Механізм утворення електроактивних інтермедіатів у процесі електроосадження хрому / В. О. Середюк, В. Ф. Варгалюк // Вісник Дніпропетр.ун-ту, сер. Хімія. – Випуск 17, Т.19 – 2011. – С. 9-12.
3. Li B.S. Study of hard chromium plating from trivalent chromium electrolyte / B.S. Li, A. Lin // Key Engineering Materials. – 2008. – Vol. 373-374, No 3. – P. 200-203.
4. Доллина Л. Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: Монография. – Днепропетр.: Континент, 2008. – 254 с.

References

1. Sait «Galvanicheskie pokrytiya» [Site «Galvanic coatings»]. Retrieved from zctc.ru/sections/chromium. Retrieved from <https://zctc.ru/sections/chromium> [in Russian].
2. Seredyuk, V.O., & Vargalyuk, V.O. (2011). Mekhanizm utvorenniya yelektroaktivnikh intermediativ u protsesi yelektroosadzhennya khromu [Mechanism of formation of electroactive intermediates in the process of chromium electrodeposition]. *Visnik Dnipropetrovs'kogo universitetu, ser. Khimiy – Bulletin Dnipropetrovsk University, 17(19), 9-12* [in Ukraine].
3. Li, B.S., & Lin, A. (2008). Study of hard chromium plating from trivalent chromium electrolyte. *Key Engineering Materials, Vol. 373-374, No3, 200-203*.
4. Dollina, L.F. (2008). *Sovremennaya tekhnika i tekhnologii dlya ochistki*

stochnykh vod ot soley tyazhelykh metallov
[Modern technology and technologies for
wastewater treatment from salts of heavy
metals]. Dnepropetrovsk: Kontinent [in
Russian].

Особенности гальванического хромирования в электролитах различного состава

Гондзьо О. В., Кислова О. В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Дать общую характеристику современных промышленных электролитов хромирования. Исследовать зависимость качества и потребительских характеристик образованных покрытий от состава электролитов и условий хромирования.

Методика. Сравнительный анализ данных литературы по промышленным электролитам хромирования, технологическим особенностям электрохимического нанесения покрытий из электролитов различного состава, характеристикам образованных осадков.

Результаты. Современные электролиты хромирования имеют разнообразный состав и образуют покрытия с различными характеристиками и назначением. Модификация существующих электролитов значительно расширяет возможности нанесения хромового покрытия и его качество, а также создает условия для снижения себестоимости продукции и уменьшает загрязнение окружающей среды.

Научная новизна. Показано, что применение новых способов и модифицированных электролитов хромирования значительно повышают выход по току и обеспечивают образование качественных и энергоэффективных покрытий.

Практическая значимость. Установлено влияние состава электролита и условий нанесения покрытия (концентрация компонентов электролита, температура, плотность тока) на качество образованных осадков и эффективность хромирования.

Ключевые слова: гальваническое покрытие, хромирование защитное, декоративное, электролиты хромирования

Features of electroplating chromium in different composition electrolytes

Hondzo O. V., Kyslova O. V.

Kiev National University of Technology and Design

Purpose. To give a general characteristic of modern industrial electrolytes of chromium. Investigate the dependence of the quality and consumer characteristics of the formed coatings on the electrolytes composition and the chromium plating conditions.

Methodology. Comparative analysis according to the literature of industrial chromium electrolytes, technological features of electrochemical coating of different composition electrolytes, characteristics of formed precipitations.

Findings. Modern chromium plating electrolytes have a diverse composition and form coatings with different characteristics and applications. The modification of existing electrolytes significantly expands the chrome coating potential and its quality, as well as creates conditions for reducing the cost of finished products and reduces environmental pollution.

Originality. *It has been shown that the use of new methods and modified chromium plating electrolytes greatly increases the current yield and provides the formation of high-quality and energy-efficient coatings.*

Practical value. *The influence of electrolyte composition and coating conditions (concentration of electrolyte components, temperature, current density) on the quality of formed precipitations and the efficiency of chromium plating have been established.*

Keywords: *electroplating, chromium protective, decorative, electrolytes of chromium, scattering ability*