

УДК 544.6.018

**ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ БЛИСКУЧОГО  
ХРОМОВОГО ПОКРИТТЯ****Петрик Е. А., Кислова О. В.**

Київський національний університет технологій та дизайну

**Мета.** Проаналізувати зв'язок між складом електролітів, умовами нанесення блискучого електрохімічного хромового покриття та внутрішньою будовою кристалічної ґратки хрому. Узагальнити результати щодо впливу різних компонентів електролітів на механізм, умови проведення хромування та кристалізації блискучого покриття, на структуру та якість електроосажденного хрому.

**Методика.** Аналіз інформаційних джерел щодо особливостей кристалічної ґратки хромового покриття, електроосажденного за різних умов, порівняння властивостей та способів застосування цих покриттів.

**Результати.** Встановлено, що аномально висока твердість блискучого хромового покриття пов'язана з наявністю водню в кристалічній структурі, високим ступенем дисперсності та особливостями кристалічної ґратки. Умови проведення електролізу, зокрема температура та густина струму, значно впливають на внутрішню структуру утвореного покриття та його захисно-декоративні властивості.

**Наукова новизна.** Показано, що покриття, отримані з сульфатних електролітів при температурі 60°C і густині струму 30-50 А/дм<sup>2</sup> характеризуються високою зносостійкістю, а при температурі 50°C і густині струму 15-20 А/дм<sup>2</sup> отримують захисно-декоративні покриття.

**Практична значимість.** Охарактеризовано оптимальні умови для отримання блискучого хромового покриття з різними властивостями.

**Ключові слова:** електроосадження хрому, блискуче хромове покриття, внутрішня кристалічна структура

Нанесення гальванічного хромового покриття набуло широкого поширення завдяки високій зносостійкості, твердості, міцності, хімічній і термічній стійкості, декоративним властивостям [1]. Головними недоліками процесу є низький вихід за струмом, низька розсіювальна здатність електроліту, значна тривалість процесу й складність підготовчих операцій; відносно висока вартість хромування. Істотним недоліком захисного гальванічного хромового покриття також є те, що при наявності різних дефектів: пор, подряпин, тріщин – воно не забезпечує електрохімічного захисту від корозії, оскільки має позитивний потенціал [2].

Незважаючи на численні дослідження, механізм електролітичного осадження хрому до кінця не з'ясований. Проте встановлено, що режим нанесення гальванічного

хромового покриття суттєво впливає на його якість, структуру та захисно-декоративні властивості [2].

### *Постановка завдання*

Проаналізувати зв'язок між складом електролітів блискучого хромування, умовами нанесення електрохімічного хромового покриття та внутрішньою будовою кристалічної ґратки хрому. Узагальнити результати щодо впливу супутніх компонентів електролітів на механізм, умови проведення хромування та кристалізації блискучого покриття, на структуру та якість електроосажденного хрому.

### *Результати досліджень*

Відмінною властивістю електролітичного хрому є його висока твердість, яка пов'язана зазвичай з величиною кристалів. Електролітичний хром має просторово-центровану кубічну ґратку та дрібнокристалічну структуру. Блискучі хромові осаді відрізняються надзвичайно малим розміром зерна. За даними рентгенівських досліджень ці розміри складають  $8 \cdot 10^{-7}$ - $14 \cdot 10^{-7}$  см [3].

В процесі нанесення гальванічного хромового покриття на поверхні нерозчинного анода відбувається інтенсивне виділення кисню, а на поверхні катоду йде виділення водню. При гальванічному хромуванні водень частково проникає в структуру хрому і створює внутрішню напругу, яка в деяких випадках може накладатись з напругою, що виникла під час підготовчих операцій. Вміст водню в електролітичному хромі складає 0,45% за масою, що значно перевищує вміст водню в складі інших гальванічних покриттів. Більша частина водню, адсорбована хромом, міститься вздовж границь зерен та в мікротріщинах і відносно легко видаляється при нагріванні. Іншу частину водню, яка знаходиться в кристалічній ґратці хрому, можна видалити тільки при нагріванні до температури рекристалізації [3].

Ефективність взаємодії кристалів залежить від ступеня дисперсності при первинній кристалізації та від кількості водню, що міститься в складі ґратки. На ступінь дисперсності впливають умови проведення електролізу, зокрема температура та густина струму.

Виділення хрому проводиться на практиці із електроліту, основним компонентом якого є хромовий ангідрид  $\text{CrO}_3$ . При розчиненні у воді він утворює суміш поліхромових кислот, в основному  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  та  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , які знаходяться у рівновазі:



Для отримання задовільних за якістю осадів хрому необхідно, щоб в електроліті містилася незначна кількість сторонніх аніонів, наприклад, іонів  $\text{SO}_4^{2-}$ . Співвідношення між хромовим ангідридом і сульфатною кислотою визначає вихід за струмом і якість отримуваних покриттів. Концентрація хромового ангідриду частіше за все береться у інтервалі 150-400 г/л. При ваговому відношенні  $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$  близькому до 100 електроосадження йде з максимальним виходом за струмом [2].

За наявності сульфатної кислоти на поверхні електроду з продуктів реакції утворюється плівка, яка ускладнює протікання електрохімічного процесу. Утворення плівки на катоді призводить до зміщення катодного потенціалу у бік негативних значень, коли поряд з відновленням іонів водню відбувається відновлення хромової кислоти до трьохвалентного та металічного хрому. Можна припустити, що при утворенні плівки перенапряга водню більша, ніж на чистій поверхні хрому. За відсутності  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , коли на поверхні електроду немає плівки, має місце переважно процес виділення водню [4].

Високий ступінь дисперсності блискучого хрому полегшує дифузію водню та часткове проникнення його в кристалічну ґратку, що призводить до збільшення її параметрів. Внаслідок високого ступеня дисперсності блискучих осадів хрому деформація кристалів ускладнюється, що і обумовлює підвищену твердість покриття.

В хромових покриттях з кубічною ґраткою водень головним чином знаходиться вздовж границь зерен та в мікротріщинах, а в покриттях з гексагональною ґраткою значна кількість водню зосереджена всередині самої ґратки. Осади гексагонального хрому не мають сітки тріщин та шарової структури, їх твердість нижча, ніж у осадів з кубічною ґраткою [3]. Крім стійкої просторово-центрованої кубічної ґратки електролітичний хром може мати нестійку щільно упаковану гексагональну ґратку, яка вже при кімнатній температурі перетворюється в стабільну модифікацію.

Матові осади, які утворюються при низьких температурах, мають гексагональну ґратку, яка перетворюється в кубічну після досягнення кристалами критичних розмірів. При підвищеній температурі електролізу стійкість гексагональної модифікації знижується і відбувається періодичний розпад його кристалів, що призводить до утворення блискучих осадів. При подальшому підвищенні температури електролізу одночасно утворюються зародки обох модифікацій хрому, а при подальшому підвищенні – кристали кубічного хрому. Проте структурні перетворення не відбуваються, осади не мають тріщин та шарів, твердість їх менша – утворюються молочні осади.

Оскільки блискучий хром має високу поруватість, то зазвичай при захисно-декоративному хромуванні сталі виробляють попередньо вкривають міддю і нікелем для забезпечення корозійної стійкості виробів. Блискучі хромові покриття можуть бути отримані безпосередньо з електроліту лише при умові осадження їх на полірованій поверхні.

Накопичення іонів  $\text{Cr}^{3+}$  у великій кількості приводить до звуження границь, у яких отримують блискучі осадки, і до збільшення напруги на електролізері. Для підтримання концентрації  $\text{Cr}^{3+}$  у нормальних межах необхідно, щоб швидкість окиснення хрому на аноді наближалася б до швидкості відновлення його до  $\text{Cr}^{3+}$  на катоді. Для цього слід підтримувати відношення між катодною і анодною поверхнями у межах від 2:1 до 3:2.

Найбільш поширені режими електролізу лежать у інтервалі густин струму 30-50 А/дм<sup>2</sup> і температур 40-70°C. Покриття, отримані з сульфатних електролітів при температурі 60°C і густині струму 30-50 А/дм<sup>2</sup>, будуть відрізнятися високою зносостійкістю, а захисно-декоративні хромові покриття отримують при температурі 50°C і густині струму 15-20 А/дм<sup>2</sup>. На поверхні хромових покриттів в процесі їх нанесення формуються пори і тріщини, які значно знижують їх захисні властивості (рис. 1, 2).



Рис. 1. Структура поверхні товстого блискучого хромового покриття

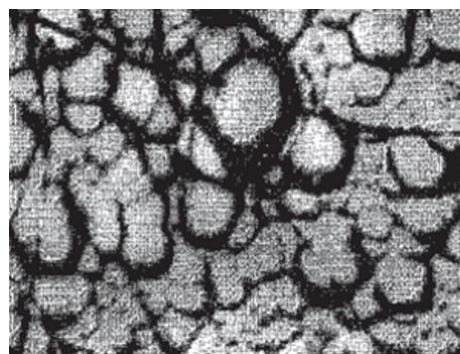


Рис. 2. Структура поверхні напівблискучого твердого хромового покриття

Але наявність таких дефектів дозволяє утримувати на поверхні хромованих виробів мастильні матеріали. Тому в деяких випадках хромовану деталь піддають додатковій анодній обробці в тому ж електроліті, в якому наносилось покриття. Це проводиться з метою розширення пор в покритті. При катодній густині струму 40-60 А/дм<sup>2</sup> і температурі 60°C утворюється найбільш розвинена сітка каналів і пор на поверхні хромованої деталі. Анодна обробка триває протягом 10-12 хвилин.

**Висновки**

Висока твердість, низький коефіцієнт тертя, жаростійкість і висока хімічна стійкість забезпечує деталям, вкритим хромом, високу зносостійкість навіть у важких умовах експлуатації. Аномально висока твердість блискучого хрому пов'язана з наявністю водню в кристалічній структурі, високим ступенем дисперсності та особливостями кристалічної ґратки. Умови проведення електролізу, зокрема температура та густина струму, значно впливають на внутрішню структуру утвореного покриття та його захисно-декоративні властивості.

**Список використаних джерел**

1. Mandich N. V. Chemistry of chromium // Proc. 82 AESF, SUR/FIN, 95. June 26-29, 1995. Baltimore, Maryland. P.1-20.
2. Mandich N. V., Snyder D. L. Electrodeposition of chromium, in: M. Schlesinger, M. Paunovic (Eds.). *Modern Electroplating*. Fifth Edition. 2010. John Wiley & Sons Inc. Hoboken, NJ, USA. P.205-248.
3. Tharamani C. N., Hoor F. S., Begun N. S. Microstructure, surface and electrochemical studies of electroless Cr-P coatings tailored for methanol oxidative fuel cell // *J Solid State Electrochem.* 2005. V.9. P.476-482.
4. Сафонов В. А., Выходцева Л. Н., Едигарян А. А. Коррозионно-электрохимическое поведение осадков хрома, полученных из сернокислых растворов с добавкой оксалатов // *Электрохимия*. 2001. Т.37. С.148-156.

**References**

1. Mandich, N.V. (1995). Chemistry of chromium. *AESF, SUR/FIN*. Baltimore, Maryland, 1-20.
2. Mandich, N.V. & Snyder, D.L. (2010). Electrodeposition of chromium, in: M. Schlesinger, M. Paunovic (Eds.). *Modern Electroplating (Fifth Edition)* John Wiley & Sons Inc. Hoboken, NJ, USA, 205-248.
3. Tharamani, C.N., Hoor, F.S. & Begun, N.S. (2005). Microstructure, surface and electrochemical studies of electroless Cr-P coatings tailored for methanol oxidative fuel cell. *J Solid State Electrochem.*, V.9, 476-482.
4. Safonov, V.A., Vykhodtseva, L.N., Yedigaryan, A.A. (2001). *Korrozionno-elektrokhimicheskoye povedeniye osadkov khroma, poluchennykh iz sernokislykh rastvorov s dobavkoy oksalatov* [Corrosion-electrochemical behavior of chromium deposits obtained from sulfuric acid solutions with the addition of oxalates] *Elektrokhimiya*, 37, 148-156 [in Russian].

**Petryk Eduard**[petrik568@gmail.com](mailto:petrik568@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*

**Особенности структуры и свойств блестящего хромового покрытия****Петрик Э. А., Кислова О. В.***Киевский национальный университет технологий и дизайна*

**Цель.** Проанализировать связь между составом электролитов, условиями нанесения блестящего электрохимического хромового покрытия и внутренним строением кристаллической решетки хрома. Обобщить результаты по влиянию различных компонентов электролитов на механизм, условия проведения и кристаллизации блестящего покрытия, на структуру и качество электроосажденного хрома.

**Методика.** Анализ литературы об особенностях кристаллической решетки хромового покрытия, электроосажденного при различных условиях, сравнение свойств и способов применения этих покрытий.

**Результаты.** Установлено, что аномально высокая твердость блестящего хромового покрытия связана с наличием водорода в кристаллической структуре, высокой степенью дисперсности и особенностями кристаллической решетки. Условия проведения электролиза, в частности температура и плотность тока, значительно влияют на внутреннюю структуру образованного покрытия и его защитно-декоративные свойства.

**Научная новизна.** Показано, что покрытие, полученные из сульфатных электролитов при температуре 60 °С и плотности тока 30-50 А/дм<sup>2</sup> характеризуются высокой износостойкостью, а при температуре 50 °С и плотности тока 15-20 А/дм<sup>2</sup> получают защитно-декоративные покрытия.

**Практическая значимость.** Охарактеризованы оптимальные условия для получения блестящего хромового покрытия с различными свойствами.

**Ключевые слова:** электроосаждение хрома, блестящее хромовое покрытие, внутренняя кристаллическая структура

**Features of the structure and properties of shiny chrome plating****Petryk E. A., Kyslova O. V.***Kiev National University of Technology and Design*

**Purpose.** Analyze the relationship between the composition of electrolytes, the conditions for applying a shiny electrochemical chromium coating and the internal structure of the crystal lattice of chromium. To summarize the results on the influence of various components of electrolytes on the mechanism, conditions for the conduction and crystallization of a shiny coating, on the structure and quality of electrodeposited chromium.

**Methodology.** Analysis of information sources on the features of the crystal lattice of a chromium coating, electrodeposited under various conditions, comparison of the properties and methods of application of these coatings.

**Findings.** It has been established that the anomalously high hardness of the shiny chromium coating is associated with the presence of hydrogen in the crystal structure, a high degree of dispersion and features of the crystal lattice. The electrolysis conditions, in particular the temperature and current density, significantly affect the internal structure of the formed coating and its protective and decorative properties.

**Originality.** It is shown that the coatings obtained from sulfate electrolytes at a temperature of 60 °С and a current density of 30-50 А/dm<sup>2</sup> are characterized by high wear resistance, and at a temperature of 50 °С and a current density of 15-20 А/dm<sup>2</sup>, protective and decorative coatings are obtained.

**Practical value.** The optimal conditions for obtaining a shiny chrome coating with various properties are characterized.

**Key words:** chromium electrodeposition, shiny chromium coating, internal crystal structure