

УДК 544.661.875

СУЧАСНІ ЕЛЕКТРОЛІТИ ТА МЕТОДИ ХРОМУВАННЯ

Слюсар М. А., Крюкова О. А.

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. Порівняти склад розчинів електрохімічного хромування, дослідити залежність якості утворених покриттів від складу електроліту.

Методика. Порівняльний аналіз відкритих джерел інформації за технологічними режимами електролітичного нанесення хрому.

Результати. Проаналізовані склади та методи електрохімічного хромування, які набули найбільшого поширення, а також переваги та недоліки кожного з них.

Наукова новизна. Встановлений вплив різних факторів на технологічні параметри процесу хромування (вихід за струмом реакції осадження хрому, зовнішній вигляд осадів, покритну здатність електролітів).

Практична значимість. Встановлено особливості проведення хіміко-термічного хромування та процесу гальванічного покриття поверхні деталі хромом, підібрані склади електролітів.

Ключові слова: електроліти хромування, густина струму, гальваніка

Металеві вироби різного призначення вимагають нанесення на них захисного шару з метою запобігання їх ранньому руйнуванню та надання їм елегантного гарного вигляду. Найпоширенішим методом захисту металів від корозії є електрохімічне хромування деталей. Різноманітні предмети з пластика, металева фурнітура, автомобільні диски та багато предметів санітарної, харчової, медичної та інших галузей піддаються операції електролітичного хромування, після чого деталі у буквальному розумінні «облагороджуються», набувають естетичного, красивого та бездоганного зовнішнього вигляду і міцності. Термін служби оброблених таким видом хромування деталей значно збільшується, при цьому вони стають практично невразливими для процесів атмосферної корозії, а також скупчення на них бруду, пилу та інших агресивних відкладень.

Зовнішня обробка матеріалів і конструкцій часто виконується з метою надання їм поліпшених експлуатаційних якостей. Крім властивостей захисту таким чином надаються і декоративні характеристики. Хромування як різновид металізації дозволяє забезпечити якості обох категорій, але для цього потрібне застосування спеціальної технології. На ринку обладнання для хромування представлено чимало ефективних рішень, вибір серед яких залежить від безлічі факторів. Обробка виробів методом хромування може застосовуватися в якості декоративної обробки, а також для запобігання від корозії і збільшення твердості поверхні виробу. Шар хрому, нанесений

на предмет, збільшує його експлуатаційні властивості, подовжує термін служби. Цей метод металізації отримав велике поширення в побуті і промисловості, навіть перебуваючи в своїй квартирі, можна з легкістю знайти чималу кількість хромованих предметів, у промислових умовах хромування деталей актуально, якщо даний предмет буде працювати, наприклад, в умовах агресивних середовищ, тертя (парове обладнання, тепломережі, автомобільні двигуни, деталі морських суден і так далі) [1].

У процесі хромування отримують тверді зносостійкі гальванічні покриття з водних розчинів хромового ангідриду та сульфатної кислоти. Таким методом хромування вдається одержувати дрібнозернисте покриття з низьким коефіцієнтом тертя, високим зчепленням та значною мікротвердістю 4000...12000 МПа. Металічний хром є хімічно стійким металом проти впливу багатьох лугів та кислот, він є жаростійким, що надає деталям високої зносостійкості навіть при роботі у дуже важких умовах експлуатації, що значно перевищує зносостійкість загартованої сталі (в 2...5 разів). Найбільшою є зносостійкість покриття при твердості 7000...9200 МПа. Однак хромування – енергомісткий, дорогий і малопродуктивний процес. Його використовують для наступних цілей: збільшення зносостійкості та терміну експлуатації тертьових робочих поверхонь деталей машин, штампів, прес-форм, вимірювальних та різальних інструментів; для реставрації малозношених відповідальних деталей машин; з метою захисно-декоративного хромування обладнання та деталей машин; покращення відбивної здатності під час виготовлення рефлекторів, дзеркал, відбивачів.

Постановка завдання

Електрохімічне покриття хромом надає деталям певні властивості, серед яких: стійкість до хімічного впливу; пористість, мікротвердість (до 1100 одиниць); високий коефіцієнт тертя; підвищена теплостійкість; більша глибина покриття. За всіма цими характеристиками деталі з хромованим покриттям знайшли широке коло застосування у промисловості та не мають собі рівних.

Технологія електролітичного хромування застосовується в таких галузях промисловості, як:

- автомобілебудування;
- порошкова металургія;
- верстатобудування;
- виробництво гумових, пластикових виробів (наприклад, хромовані прес-форми);
- суднобудування та дуже багато інших галузей, які неможливо перерахувати.

У деяких галузях промисловості особливо масовий характер носить хромування алюмінію. Цей вид обробки даного металу є незамінним для підвищення його стійкості і довговічності. В оптико-електронній промисловості дуже поширений особливий вид хромування, який називають «чорне хромування», яке надає виробам незамінних властивостей термостійкості, тепловіддачі, та зносостійкості. А хромування штоків в автомобільній промисловості взагалі неможливо чимось замінити.

Традиційні технології електролітичного хромування, які використовуються в промисловості на даний час є недосконалими. До суттєвих недоліків слід віднести використання високотоксичних реактивів та хімічних матеріалів (хромовий ангідрид, свинець). Також, слід відзначити дуже низький вихід за струмом даного металу, недостатню розсіювальну та укривну здатності електролітів.

У зв'язку з цим останнім часом значна увага приділяється електролітам хромування на основі сполук Cr(III) [2].

Тому було поставлено за мету проаналізувати сучасний ринок надання електрохімічних послуг на прикладі електролітичного хромування та дослідити сучасні матеріали, що є актуальними на даний час.

Результати досліджень

Метою хромування є підвищення поверхневої твердості, жароміцності і зносостійкості сталевих деталей. Поверхні оброблювальних деталей насичуються хромом під час дифузійної металізації в порошку, що складається з 60% металевого хрому або ферохрому, 37% глинозему та 3% концентрованої хлоридної кислоти. Хіміко-термічне хромування відрізняється від процесу електролітичного покриття поверхні деталі хромом та здійснюється за зовсім іншою технологією.

Процес хромування має наступні особливості. Основним компонентом електролітного розчину є хромовий ангідрид (CrO_3), який утворює у воді під час розчинення хромову кислоту ($\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CrO}_4$). У якості основного компоненту інших процесів є сіль осадженого металу. Осаджується хром тільки за наявності в електролітному розчині певної кількості сторонніх іонів, найчастіше за все сульфатів (SO_4^{2-}). В електролітах хромування хром шестивалентний. Механізм осадження хрому в таких електролітах дуже складний і ще недостатньо вивчений. Велика частина струму під час хромування витрачається на побічні процеси, такі як розкладання води та бурхливе виділення водню, внаслідок чого знижується вихід хрому за струмом до 10...40%. Із збільшенням концентрації і температури електроліту вихід за струмом

зменшується, в той час як під час осадження всіх інших металів, навпаки, збільшується. Для хромування використовують нерозчинні аноди, які як правило, виготовляються з свинцю або його сплаву з сурмою. При використанні таких нерозчинних анодів електроліт має тенденцію постійно збіднюватися, тому його періодично контролюють і додають хромовий ангідрид. Під час електролізу хромовий ангідрид розчиняється з анодним виходом за струмом, який в 7...8 разів перевищує вихід за струмом на катоді. При такому підкріпленні електроліту концентрація іонів хрому безперервно зростає. Для процесу хромування використовують прості сульфатні електроліти № 1, 2, 3, які містять хромовий ангідрид, сульфатну кислоту і воду (див. табл.).

Таблиця

Склад електролітів і режим хромування

Склад електролітів	Варіанти електролітів				
	1	2	3	4	5
Хромовий ангідрид (CrO_3), г/л	120-150	200-250	300-350	225-300	380-420
Сірчана кислота (H_2SO_4), г/л	1,2-1,5	2,0-2,5	3,0-3,5	–	–
Сірчаноокислий стронцій, г/л	–	–	–	5,5-6,5	–
Кремнефтористий калій, г/л	–	–	–	18-20	–
Кальцій вуглекислий, г/л	–	–	–	–	40-60
Кобальт сірчаноокислий, г/л	–	–	–	–	18-20
Температура розчину, °С	50-65	45-60	40-50	50-65	18-25
Густина струму, А/дм ²	30-100	20-60	15-30	40-100	100-300
Вихід за струмом, %	15-18	12-14	12-18	18-20	35-40

На технологічний процес хромування великий вплив має відношення між концентраціями сірчаної кислоти H_2SO_4 і хромового ангідриду CrO_3 . Для осадження покриттів високої якості з найбільшим виходом за струмом необхідно, щоб це відношення було близьким до 100 (допустимо в межах 90...120). Для цього в електроліт додають 1...2 % CrO_3 від кількості іонів тривалентного хрому. Трьохвалентний хром одержують шляхом обробки електроліту струмом густиною 4...6 А/дм². Під час роботи електроліту на кожний його літр пропускають 3...4 А·год. електрики.

Малоконцентрований (розведений) електроліт № 1 має кращу розсіювальну здатність і більш високий вихід за струмом. Покриття, одержані в ньому, мають найбільшу твердість і зносостійкість. Але даний електроліт треба часто коригувати додаючи хромовий ангідрид. Такий електроліт використовують для відновлення частково зношених робочих поверхонь при нанесенні зносостійкого покриття. Концентрований електроліт № 3 відрізняється низьким виходом за струмом і невисокою розсіювальною здатністю. Також, він є стабільним по концентрації хромового ангідриду, та сульфатної кислоти і не потребує високої напруги на ванні. У цьому електроліті утворюються міцні й менш напружені покриття. Такий електроліт, як правило, рекомендують під час захисно-декоративного хромування деталей зі складною конфігурацією. Електроліт № 2 дозволяє отримувати як зносостійкі тверді покриття, так і покриття з гарними захисно-декоративними властивостями. Цей електроліт називають універсальним, або стандартним. В електроліті № 4 співвідношення хромового ангідриду та сульфат-іонів (SO_4^{2-}) утримують на певному рівні автоматично за рахунок поступового введення сірчаноокислого стронцію (SrSO_4) та кремнефтористого калію (K_2SiF_6), що володіють обмеженою розчинністю. Такий електроліт називають саморегулюючим. Солі, які вводять в електроліт в більших кількостях, ніж їх розчинність, будуть знаходитись на дні ванни в незначному надлишку у вигляді твердої фази. Концентрація іонів SO_4^{2-} в розчині буде постійною завдяки частковому розчиненню цього надлишку. Серед основних переваг такого складу електроліту у порівнянні із сульфатними є: стабільність складу, що дозволяє зменшити частоту його коригування; зміни температури електроліту та густини струму, що менше впливає на зовнішній вигляд покриттів і на вихід за струмом; висока розсіювальна здатність; великий вихід за струмом (18...20%) дозволяє в 1,3...1,5 рази збільшити продуктивність процесу хромування. Однак, такий саморегулюючий електроліт є більш складним за хімічним складом, а також чутливий до хлоридів і дуже агресивний, тому він не отримав широкого застосування. Саморегулюючий холодний електроліт № 5 має високий вихід за струмом і швидкість осадження хрому (0,18...0,5 мм/год.), що майже в 10 разів перевищує швидкість осадження із звичайних електролітних розчинів при високій якості покриття. Але, щоб підтримувати температуру 18...25 °С при густині струму до 300 А/дм² необхідно мати потужний холодильний агрегат. Через це широкого застосування цей спосіб не отримав.

Відповідно до технологічного регламенту знежирені деталі завішують у ванну, витримують 0,5...1,5 хв. і виконують анодне травлення за стандартним режимом. Для

випадків, коли для збільшення рівномірності покриттів рельєфних та чавунних деталей потрібно на початку електролізу давати «поштовх» електричному струму (при цьому струм в 1,2...2 рази перевищує розрахункове значення), через 1...2 хв. його потім поступово трохи знижують до заданого значення. Завдяки «поштовху» вдається досягти осадження хрому і на заглиблених ділянках деталі.

При використанні універсального електроліту залежно від призначення майбутніх покриттів рекомендуються наступні температури електролітного розчину і густини струму: для захисно-декоративного блискучого хромування – 50°C та 15...25 А/дм², для підвищення зносостійкості і відновлення малозношених робочих поверхонь деталей – 55°C та 50...60 А/дм², під час хромування зношених робочих поверхонь деталей із значною товщиною покриття – близько 67°C та 100 А/дм². При хромуванні катодом, як завжди при гальванічному процесі, є деталь. На катоді відбувається відновлення шестивалентного хрому (CrO₃) до тривалентного (Cr₂O₃), відкладення металевого хрому виділення водню. На аноді при цьому протікають окислювальні процеси: окиснення тривалентного хрому до шестивалентного і виділення кисню. Для нормальної роботи електроліту в його складі повинні бути іони тривалентного хрому в кількості, що визначається відношенням Cr₂O₃/CrO₃=0,015-0,02. Для того, щоб кількість тривалентного хрому в електроліті залишалась незмінною, треба, щоб площа анодів була в 1,5...2 рази більша за площу катодів [3, 4].

З метою підвищення показників зносостійкості робочих поверхонь деталей машин, які працюють в дуже складних умовах, а також для покращання режиму змащення виконують пористе покриття хромом. Цей спосіб одержання пористого покриття хромом заснований на здатності хромових електролітів при певних визначених режимах проведення процесу давати на поверхні покриття сітку мікроскопічних тріщин. Утворені тріщини дуже малі, і тому затримують мастило дуже погано. Розміри самих тріщин і, відповідно, їх мастиломісткість можна збільшити шляхом анодного травлення хромових покриттів. Під час такого анодного травлення відбувається розчинення хрому. Особливо активно цей процес проходить по тріщинах, які потім розширюються і заглиблюються. При такій обробці одержують робочу поверхню деталі, що прорізана сіткою каналів. В залежності від режиму хромування і анодного травлення можна одержати точкову і каналчасту пористість. Для утворення пористих покриттів робочу поверхню деталі хромують в універсальному електроліті при густині струму 400...560 А/дм², а потім, змінюють полярність електролітичної ванни, проводять анодне травлення

при такій же густині струму. Канальчасту пористість можна одержати при температурі електроліту 58...62°C і тривалості травлення 6...9 хв., а точкову – 50...52°C і тривалості 10...12 хв. Для анодного травлення встановлюють припуск 0,01...0,02 мм на діаметр. Точкову пористість застосовують під час відновлення робочих поверхонь деталей, до яких ставлять вимоги щодо високого проробітку, а канальчасту – при відновленні робочих поверхонь деталей машин, які працюють в умовах обмеженого змащення.

Висновки

1. Проведено порівняльний аналіз основних типів електролітів для хромування, які на даний час використовуються у сучасній електрохімічній промисловості.
2. Проаналізовані фактори, які мають найбільший вплив на технологічні параметри процесу електрохімічного хромування, а саме: вихід за струмом реакції осадження хрому, покривна здатність електролітів, зовнішній вигляд осадів.
3. Проаналізовані переваги на недоліки електролітів, які використовуються для електролітичного хромування.

Список використаних джерел

1. Хромування деталей: види покриттів і технологій [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://budbud.in.ua/hromuvannya-detalej-vydy-pokryttiv-i-tehnologiyi.html>
2. Чумак М. Г. Матеріали та технологія машинобудування / М. Г. Чумак – К.: Либідь, 2000. – 368 с.
3. Бутиріна Т. Є., Васильєва О. О., Проценко В. С. Електроосадження хрому з розчинів тривалентних сполук хрому з добавками водорозчинних синтетичних поліелектролітів / Т. Є. Бутиріна, О. О. Васильєва, В. С. Проценко // Фізико-хімічна механіка матеріалів, спец. випуск № 4. – Львів – 2004. – С. 675-678.
4. Лахтин Ю. М. Металловедение и термическая обработка металлов

References

1. *Hromyvannya detalei: vudu pokruttiv i tehnologiy* [Chromium plating details: types of coatings and technologies]. Retrieved from: <http://budbud.in.ua/hromuvannya-detalej-vydy-pokryttiv-i-tehnologiyi.html> [in Ukrainian].
2. Chymak, M.G. (2000). *Material ta tehnologiya mashinobuduvannya* [Materials and technology of mechanical engineering]. Kyiv [in Ukrainian].
3. Byturina, T.E., Vasulieva, O.O., & Protsenco, V.S. (2004). *Elektroosadzennya hromy z rozchuniv trivalentnykh spolyk hromy z dobavkamu vodorozchunnuh suntetichnuh polielektrolitiv* [Electrodeposition of chromium from solutions of trivalent chromium compounds with the addition of water-soluble synthetic polyelectrolytes]. Lviv: Fizuko-himichna mehanika materialiv [in Ukrainian].

[Текст] / Ю. М. Лахтин – М.:
Металлургия, 1983. – 360 с.

4. Lahtin, Y.M. (1983). *Metallvedenie I termicheskaya obrabotka metallov* [Metallurgy and heat treatment of metals]. Moscow [in Russian].

Sliusar Maksym

Maks11497@gmail.com

Kyiv National University of
Technologies and Design

Kryukova Olena

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8638-3580>

lena.krukova@gmail.com

Kyiv National University of
Technologies and Design

Современные электролиты и методы хромирования

Слюсарь М. А., Крюкова Е. А.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Сравнить состав растворов электрохимического хромирования, исследовать зависимость качества образованных покрытий от состава электролита.

Методика. Сравнительный анализ открытых источников информации по технологическим режимам электролитического нанесения хрома.

Результаты. Проанализированы составы и методы электрохимического хромирования, которые получили наибольшее распространение, а также преимущества и недостатки каждого из них.

Научная новизна. Установлено влияние различных факторов на технологические параметры процесса хромирования (выход по току реакции осаждения хрома, внешний вид осадков, укрупняющую способность электролитов).

Практическая значимость. Установлены особенности проведения химико-термического хромирования и процесса гальванического покрытия поверхности детали хромом, подобраны составы электролитов.

Ключевые слова: электролиты хромирования, плотность тока, гальваника

Modern electrolytes and chromium plating methods

Sliusar M. A., Kriukova O. A.

Kiev National University of Technologies and Design

Purpose. To compare the composition of solutions of electrochemical chromium plating, to investigate the dependence of the quality of the formed coatings on the composition of the electrolyte.

Methodology. Comparative analysis of open sources of information on technological modes of electrolytic deposition of chromium.

Findings. analyzed the compositions and methods of electrochemical chromium plating, which are most widely used, as well as the advantages and disadvantages of each of them.

Originality. Determined the influence of various factors on the technological parameters of the chromium plating process (current efficiency of the chromium deposition reaction, appearance of precipitation, covering ability of electrolytes).

Practical value. The features of chemical-thermal chromium plating and the process of galvanic coating of the surface of the part with chromium are established, the electrolyte compositions are selected.

Keywords: chromium electrolytes, current density, electroplating, galvanic