

УДК 544.661.875

ПРОГРЕСИВНІ ЕЛЕКТРОЛІТИ ХРОМУВАННЯ

Маринич А. Л., Крюкова О. А.

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. Провести літературний огляд закордонних і вітчизняних джерел інформації за тематикою присвяченою процесу хромування та особливостями його роботи.

Методика. Аналіз літературних джерел методом порівняльної характеристики.

Результати. Встановлено, що сучасні електрохімічні виробництва застосовують в переважній більшості хромовий ангідрид з добавкою сірчаної кислоти.

Наукова новизна. Полягає в тому що, проаналізовано сучасний ринок надання гальванічних послуг, на прикладі процесу електрохімічного хромування.

Практична значимість. Узагальнено напрацювання вчених-практиків та їх рекомендацій щодо процесу хромування, що дозволило краще зрозуміти розглянуту проблему.

Ключові слова: електрохімічне хромування, електроліти, густина струму, гальваніка

Корозія завдає народному господарству щорічно величезних збитків. Часто через корозійне пошкодження доводиться замінювати окремі вузли чи навіть всю конструкцію. До того ж, сам ремонт конструкції чи її частини, як правило, є дорогим заходом через великі витрати праці і застосування дефіцитних матеріалів. Коли ж врахувати також витрати, пов'язані з втратами виробництва в період ремонту й аварійних зупинок, то стає зрозумілим, що корозійні процеси заподіюють дуже великі збитки як окремим підприємствам, так і всьому господарчому комплексу країни. Тому захист будівельних конструкцій, а також металів від корозії є однією з головних і важливих проблем у вирішенні питань забезпечення довговічності будівель і споруд, а також економії матеріальних ресурсів і безпечної роботи підприємств. На захист від корозії щорічно витрачаються величезні суми. Основними методами забезпечення довговічності на стадії проектування є гарантія забезпечення мінімальної товщини захисного шару й обмеження ширини розкриття тріщин. Також важливо врахувати таке поняття, як «критичний стан», який включає значущість конструкції з погляду забезпечення її несучої здатності, складність ремонту або заміни і наслідки, що можуть виникнути при виході її з ладу.

Хромування є одним із найпопулярніших видів гальванічних покриттів. Його застосовують для захисту від корозії, зносу і декоративного оздоблення поверхні виробів. Хромові покриття мають високий коефіцієнт відбивання світла, що

поступається лише срібним, високу хімічну стійкість та твердість. Тому декоративне хромування, попри відносно високу вартість, є популярним фактично у всіх галузях промисловості [1].

Незважаючи на високу хімічну стійкість хромових покриттів, вони володіють високою пористістю і без підшару (додаткового безпористого шару з іншого металу, як правило – нікелю) не забезпечують надійного захисту металу основи від корозії, тому що в гальванопарі залізо-хром залізо є анодом. Це часто видно під час корозії декоративних деталей автомобілів і мотоциклів: покриття ніби відшаровується зсередини. Це відбувається через руйнування металу під покриттям. Тому в тих випадках, коли разом із підвищеною зносостійкістю виріб повинен мати також і захист від корозії, хромові покриття осаджують на попередньо нанесені шари міді товщиною 10-30 мкм і нікелю 10-15 мкм. Таке тришарове покриття може прослужити кілька десятків років. Нанесений на поверхню блискучих мідних і нікелевих покриттів хром, незважаючи на малу товщину шару, значно підвищує їх корозійну стійкість і додає поверхні виробів благородний блискучий зовнішній вигляд [2].

Постановка завдання

Від правильного вибору складу захисних покриттів для деталей техніки залежить ефективність кінцевого результату – довговічність їх при мінімальних затратах. Як відомо, хром різко збільшує корозійну стійкість сплавів заліза, якщо його вміст перевищує 11,7%. Завдяки високій твердості, корозійній стійкості та тугоплавкості хром широко використовується для легування сталей, покриття металічних виробів (хромування). Хромування деталей здійснюється електролітичним методом. Додаток хрому до бронзи, латуні та інших сплавів значно підвищує їхню твердість. Сплав хрому з нікелем і залізом (ніхром) володіє високим електроопором, тому використовується для виготовлення спіралей електронагрівальних приладів [3].

Для підвищення корозійної стійкості, твердості, зносостійкості та зниження тертя у промисловості використовують хромування. Саме цей процес надає підвищеної стійкості сталі, як до газової корозії, так і високої стійкості в таких агресивних середовищах, азотна кислота та морська вода. Тому застосування нових технологій формування зносостійких покриттів, на основі хрому, потребує досконалого вивчення та дослідження. За мету було поставлено провести аналіз сучасного ринку електрохімічних послуг процесу хромування та визначити, які типи електролітів хромування є актуальними на даний час серед виробників гальванічних покриттів.

Результати досліджень

Для отримання покриттів, що мають високі показники твердості і зносостійкості та низькі коефіцієнти тертя в промисловості проводять хромування. Цей процес дозволяє отримати міцне зчеплення з основним металом, а вироби будуть хімічно і термостійкі. Під час виготовлення світильників операцію хромування застосовують, головним чином, для отримання захисно-декоративних покриттів. Широке коло застосування також в якості відбиваючих покриттів при виготовленні дзеркальних відбивачів. Хромування проводять по попередньо нанесеному підшарі мідь-нікель або нікель-мідь-нікель. Під час такого покриття товщина шару утвореного хрому не перевищує 1 мкм. Хоча в останні роки для виготовлення відбивачів світла процес хромування замінюється іншими способами покриття, на деяких підприємствах він ще застосовується. Характерною особливістю хрому є те, що він має гарне зчеплення з такими металами як мідь та нікель, на які виконують осадження.

Особливістю хромових покриттів є те, що деталі отримують вже блискучими безпосередньо в самих гальванічних ваннах, тобто не потребують полірування механічним шляхом. Хоча режими роботи ванн хромування є більш жорсткими ніж інші гальванічні процеси. Невідповідність технологічних параметрів або їх відхилення може призвести до масового браку або погіршення покриттів. Через невисоку розсіювальну здатність хромових електролітів, може утворюватись неякісне покриття заглиблень деталей або внутрішніх поверхонь. З метою покращення рівномірності покриттів використовують додаткові екрани та/або спеціальні підвіски. Переважно, для електролітичного хромування застосовують розчини хромового ангідриду з добавкою сульфатної кислоти. На даний час у промисловості знайшли застосування наступні типи електролітів: універсальні, розбавлені та концентровані (див. табл.). Щоб отримати декоративні покриття, а також для виготовлення відбивачів використовують концентрований електроліт. Анодами слугують нерозчинні свинцеві пластини.

Таблиця

Склади електролітів для хромування

компоненти	склади електроліту, г/л		
	розбавлений	універсальний	концентрований
хромовий ангідрид (Cr_2O_3)	150	250	350
сірчана кислота (H_2SO_4)	1,5	2,5	3,5
катодна густина струму, А/дм ²	45-100	15-60	10-30
температура електролітного розчину, °С	55-60	45-55	35-45

У процесі осадження хрому концентрація хромового ангідриду в ваннах знижується, тому для підвищення концентрації у ванні проводять щоденне підкріплення шляхом введення в них свіжого хромового ангідриду. Існує кілька рецептур саморегульованих хромових електролітів, що дозволяє автоматично підтримувати співвідношення концентрації.

Приклад саморегульованого електроліту:

- Cr_2O_3 – 250 г/л;
- SrSO_4 – 5-6 г/л;
- K_2SiF_6 – 20 г/л.

Процес хромування здійснюють при температурі 60-70°C і катодній густині струму 50-80 А/дм².

В залежності від співвідношення між температурою і густиною струму хромові покриття можна отримати різного виду: матові, блискучі або молочні. Молочне покриття утворюється при температурі 65-80°C і низькій густині струму. При температурі 45-60°C та середній густині струму утворюється блискуче покриття. Матове покриття виходить при температурі 25-45°C і високій густині струму. Блискуче хромове покриття найчастіше використовують при виготовленні світильників. Дзеркальні відбивачі отримують хромуванням за температури 50-55°C і густині струму 60 А/дм² попередньо потрібно осадження міді та нікелю. Після населення кожного з шарів хрому відбувається полірування відбивної поверхні. Без проміжного підшару проводять процес хромування для виробів з міді та мідних сплавів. Деталі для обробки занурюють в електроліт після чого на ванну подають напругу. Ванни хромування обов'язково необхідно обладнати потужною витяжною вентиляцією для запобігання отруєння парами хромової кислоти. Також на підприємствах слід застосовувати захисні заходи, а саме встановлювати нейтралізатори та очисні споруди для запобігання попадання Cr^{6+} у відкриті водойми.

На сьогоднішній день актуальними є наступні види хромування, які мають свої переваги та недоліки:

- хромування за гальванічною технологією;
- дифузійне хромування, яке проводиться в герметичній ємності за високої температури;
- вакуумне хромування, необхідність використання спеціальної камери, в якій буде створений вакуум;

- хімічне хромування, яке використовують для виробів зі сталі та інших металів (технологія схожа зі звичайним фарбуванням);
- каталітичне хромування виконується нанесенням спеціальних рідини без кислот на поверхню оброблюваного виробу.

Покриття, які одержують в результаті гальванічного хромування, можуть бути кількох типів.

1. «Твердий хром».

Нанесення такого покриття проводиться при використанні високої густини струму, (більше 100 А/дм²). Температура у ванні електролітичного розчину не повинна підніматися вище значення 40°C. Шар хрому, нанесений за даною технологією робить поверхню виробу більш твердою, але в той же час і більш крихкою.

2. «Блискучий хром».

Даний тип покриття наносяться при температурі 45-60°C та густині струму в інтервалі 30-100 А/дм². Утворений поверхневий шар металу, на який дане хромове покриття нанесено, набуває виключно високої твердості і зносостійкості, а також дзеркального блиску.

3. «Молочний хром».

Для отримання такого типу хромованих покриттів застосовується струм маленької густини (до 25 А/дм²). За цим методом хромування деталей не вдається отримувати на покриттях високих значень твердості. Шар утвореного хрому, який потім наноситься на поверхню виробу, схожий на дуже еластичну масу, в такій структурі практично відсутні пори.

Для виконання такого хромування необхідний трьох- або шестивалентний хром. При хромуванні металу із застосуванням тривалентного хрому в якості основного компонента електролітичного розчину використовується хромовий ангідрид [4]. При застосуванні шестивалентного хрому використовують хлорид або сульфат хрому.

Висновки

1. В роботі проаналізовані основні типи електролітів для хромування, які на даний час мають найбільше застосування у сучасній електрохімічній промисловості.
2. Порівняльним аналізом встановлено, що сучасні гальванічні виробництва здебільшого застосовують хромовий ангідрид з добавкою сірчаної кислоти.
3. Проаналізовані переваги на недоліки основних типів гальванічного хромування.

Список використаних джерел

1. Михайлов Б. Н. Защита металлов от коррозии / Б. Н. Михайлов, А. Н. Баранов // Иркутск: ИрГТУ. – 2007.
2. Ковенский И. М. Металловедение покрытий / И. М. Ковенский, В. В. Поветкин // Учебник для вузов – М.: СП Интермет Инжиниринг. 1999. – 296 с.
3. Михайлов Б. Н. Защитные неметаллические покрытия / Б. Н. Михайлов // Иркутск: ИрГТУ, 2005 г.
4. Легирование стали: влияние хрома, никеля и молибдена [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://steel-guide.ru/klassifikaciya/legirovannye-stali/legirovanie-stali-vliyanie-xroma-nikelya-i-molibdena.html>

References

1. Mikhailov, B.N. & Baranov, A.N. (2007). *Zaschita metalov ot korozii* [Corrosion protection of metals]. Irkutsk: IrGTU [in Russian].
2. Kovensky, I. M. & Povetkin, V.V. (1999). *Metallovedenie pokryti* [Metallurgy of coatings]. Ychebnik dlya vyzov. M.: SP Internet Inzuniring – 296 p. [in Russian].
3. Mikhailov, B.N. (2005). *Zaschitnye nemetalicheskie pokrytia* [Non-metallic protective coatings]. Irkutsk: IrGTU [in Russian].
4. *Legirivanie stali: vliyznie hroma, nikelya I molibdena* [Steel alloying: influence of chromium, nickel and molybdenum]. Retrieved from: <http://steel-guide.ru/klassifikaciya/legirovannye-stali/legirovanie-stali-vliyanie-xroma-nikelya-i-molibdena.html> [in Russian].

Marinuch Andrii

andrey.marynych@ukr.net
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

Прогрессивные электролиты хромирования**Маринич А. Л., Крюкова Е. А.***Киевский национальный университет технологий и дизайна*

Цель. Провести литературный обзор зарубежных и отечественных источников информации по тематике посвященной процессу хромирования и особенностям его работы.

Методика. Анализ литературных источников методом сравнительной характеристики.

Результаты. Установлено, что современные электрохимические производства в большинстве случаев применяют хромовый ангидрид с добавкой серной кислоты.

Научная новизна. Заключается в том, что проанализирован современный рынок предоставления гальванических услуг на примере процесса электрохимического хромирования.

Практическая значимость. Обобщены наработки ученых-практиков и их рекомендации относительно процесса хромирования, что позволило лучше понять рассматриваемую проблему.

Ключевые слова: электрохимическое хромирование, электролиты, плотность тока, гальваника

Progress chrome plating electrolytes***Marinuch A. L., Kriukova O. A.****Kiev National University of Technology and Design*

Purpose. Conduct a literature review of foreign and native sources of information on the subject of the chromium plating process and features of its work.

Methodology. Analysis literature sources by the method of comparative characteristics.

Findings. It was found that modern electrochemical plants in most cases use chromic anhydride with the addition of sulfuric acid.

Originality. Is that the modern market of provision of electroplating services is analyzed, on the example of tin.

Practical value. Summarized the findings of practical scientists and their recommendations regarding the chromium plating process, which made it possible to better understand the problem under consideration.

Keywords: electrochemical chromium plating, electrolytes, current density, galvanics