

УДК 621.9

## ЕФЕКТИВНІ ОСНОВНИЙ ТА ДОПОМІЖНИЙ ЕЛЕКТРОЛІТИ В ТЕХНОЛОГІЇ ЧОРНОГО ХРОМУВАННЯ

Ткаченко О. В., Дерлюк В. О.

Київський національний університет технологій та дизайну

**Мета.** Дати характеристику якості роботи електролітів знежирення, зменшити енергетичні витрати чорного хромування.

**Методика.** Використані сучасні методи циклічної вольтамперометрії та вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу, а також техніка електролізу із хроматних розчинів для нанесення покриттів на вироби оптичної та військової техніки.

**Результати.** Запропоновані синтезовані речовини для використання в електролітах електрохімічного знежирення перед хромуванням. Визначена роль іонів тривалентного хрому на якість металевих осадів.

**Наукова новизна.** Запропоновані нові сполуки, що знижують перенапругу деполаризації водню та кисню, що зменшує витрати на процес.

**Практична значимість.** Запропоновані домішки для зменшення енерговитрат процесу знежирення. Також запропонований електроліт чорного хромування з високими експлуатаційними властивостями.

**Ключові слова:** електроліт знежирення, перенапруга, нерозчинні електроди, чорне хромування, деполаризація, окиснення

Під керівництвом співробітників інституту фізичної хімії НАН України були синтезовані вуглецевокобальтовий композит а також композит на основі багат шарового графену з використанням технологій піролізу та окиснення персульфатом амонію [1].

Отримані речовини були використані у якості домішок, що впливають на зменшення поляризації катодного відновлення водню та анодного окиснення кисню. Механізм такого явища вивчався за допомогою рентгенівської спектроскопії та був пояснений наявністю особливих центрів C/Co-Nx [1].

Результатом дослідів є висновок, що поляризацію виділення водню та кисню можна знизити.

В технічних процесах хромування використовують катодні та анодні ванни знежирення. Для зниження пасивації металу перед хромуванням, в знежиренні застосовують реверсні процеси.

Анодна складова процесу знежирення застосовується для переробки бракованих покриттів хромом, що знімається в анодному процесі в лужному електроліті (концентрація NaOH складає 17-21 г/л).

Для запобігання появи пасивних плям на хромових осадах, перед хромуванням обов'язково знежирюють на катоді терміном 2-4 хвилини.

Чорне хромування – відносно новий технологічний процес; використовувати його може не кожне підприємство. Процес вимагає дуже високого рівня роботи фахівців та необхідної культури виробництва [2].

Якщо хромування є досить нестабільним процесом і вимагає максимальної кваліфікації, то чорне хромування технологічно значно складніше.

Природа появи плівки чорного блискучого хрому до кінця не визначена, але відомо, що такий колір забезпечують хромові неорганічні сполуки на поверхні виробів [3].

Спочатку покриття чорного кольору застосовували в авто- та мототехніці, а також в кіно-, теле- та фотоапаратурі з метою усунення бліків на білих блискучих поверхнях. Окрім того, чорний хром, на протилежність чорним фарбованим покриттям не «стирається» і має достатньо непогану адгезію до попередніх шарів металів.

#### ***Постановка завдання***

Провести випробування електролітів чорного хрому в лабораторних та промислових умовах, обрати кращий варіант технології і знайти та усунути головні фактори, що негативно впливають на якість чорних покриттів. Після усунення недоліків, запустити процес хромування в виробництво.

#### ***Результати дослідження***

Промислова і лабораторна експлуатація хромових електролітів – дуже складний та клопіткий процес. Хромування стоїть осторонь інших процесів з декількох причин:

- хромування – один з небагатьох процесів, що використовує нерозчинні аноди (в процесі роботи концентрація хромових іонів зменшується і її треба постійно компенсувати);
- у хромуванні використовують дуже високі густини струму 30-50 А/дм<sup>2</sup>, що призводить до підплавлення шин та контактів електролізерів;

– щойновиготовлений електроліт чорного хромування не починає працювати одразу після розчинення компонентів, що входять до його складу, а потребує «проробки», яка полягає в декількодобовому хромуванні сторонніх бракованих виробів.

Традиційно процес електрохімічного хромування реалізується в електролітах, що містять оксид VI-валентного хрому. Аніон III-валентного хрому [4, 5] почав використовуватися в промисловості лише останнім часом, але такі електроліти не є стабільними, і це пов'язано з можливостями III-валентного хрому окиснюватись на аноді, а наявність в розчині іонів різної валентності не дає можливості отримувати якісні блискучі осади хрому.

Чорне хромування нами досліджувалося в класичних електролітах, що містять хромовий оксид (VI) та деякі інші компоненти.

Механізм деполяризації іонів хрому до металу є достатньо складний. Існує класичний приклад поляризаційної залежності (рис. 1), що демонструє явище відновлення хромат-іона спочатку до тривалентного хрому, а потім до металу.

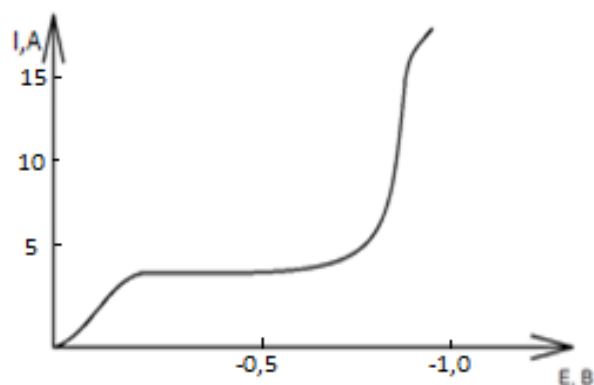


Рис. 1. Класична катодна поляризаційна крива хромування електроліту (цитовано по [5])

Класична крива має типовий вигляд: нижче горизонтальної сходинок відбувається відновлення хромат іонів до тривалентного хрому. Ділянка вище горизонтальної частки описує відновлення до металевого хрому.

У промисловому хромуванні головними дефектами покриттів є непрокриття (наявність на поверхні ділянок, де хром відсутній разом з ділянками, що вкриті хромом).

Такі вироби вважаються дефектними (бракованими), хром знімають і далі хромують знову. Причин непрокриття багато, але головною є надлишок кислоти в електроліті. Після ретельних хімічних аналізів, кислоту доводять до норми (солями барію). Але, навіть, при такому корегуванні електроліту, дефекти хромування не зникають зовсім.

Ще однією причиною непрокриття, про яку відомо лише вузькому колу фахівців, є наявність в електроліті іонів тривалентного хрому. Технологічні інструкції підприємств нормують їх концентрацію в межах 2-3 % від концентрації хромового оксиду (VI) в електроліті.

Наприклад, якщо електроліт нормований на 150-300 г/л оксиду хрому (VI), то концентрації іонів тривалентного хрому повинні бути в межах 3-9 г/л. Коли тривалентного хрому в електроліті недостатньо (менше, ніж 2% від концентрації оксиду хрому (VI), або в електроліті його надлишок – більш, ніж 3% від концентрації хромат-іонів), електроліт теж є нестабільним і може не прокривати деталі, навіть, при відмінному співвідношенні хромат – іони – кислота.

У гальванічному виробництві проблема надвеликої нестандартної концентрації тривалентного хрому вирішується шляхом розведення електроліту водою з наступним корегуванням кислотою та оксидом хрому (VI). Надлишок електроліту поступово переміщують в реактор хромових стоків, а потім нейтралізують бісульфітом натрію. Як правило, така операція тягне за собою наднормативні витрати хімікатів.

Значно гірша ситуація, коли електроліт новий (непророблений) або з деяких причин (хромувалися лише малі деталі на великих струмах, щоб покрити їх по профілю) знижується концентрація іонів тривалентного хрому.

Нами раніше був реалізований технологічний прийом з використанням речовини, що є одночасно і окисником, і відновником. Для роботи з чорним хромуванням ми використовували гліцерин ( $C_3H_8O_3$ ), який додавали в ванну об'ємом  $1,2\text{ м}^3$  у кількості 10-11 г/л поступово при перемішуванні на протязі 20-40 хв.

Аналіз, що був зроблений після реакції гліцерину з оксидом хрому, показав збільшення концентрації іона тривалентного хрому до значень 3,5-4 г/л, що дозволило починати процес бездефектного хромування.

Існують пропозиції по складу електролітів чорного хромування, які не завжди дають стабільний і прийнятний результат. У деяких випадках електроліт, що

використовують згідно до складу і умов, що викладені в заявках, спочатку дає певний непоганий результат, а в виробничих умовах просто не дає необхідних позитивних змін.

Електроліти, що наведені в стандартах на покриття, майже завжди дають добрі та відмінні результати. Один з таких електролітів чорного хромування наведений в табл. 1.

Таблиця 1

**Основні технологічні показники процесу чорного хромування**

№	Найменування компонентів	Хімічна формула	Концентрація г/л	Температура °С	Густина струму А/дм <sup>3</sup>	Аноди
1	Ангідрид хромовий(VI)	CrO <sub>3</sub>	150-400	10-30	15-30 (до 50)	Свинець 94% Олово 6%
2	Хрому (III) нітрат 9-водний	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	3-7			
3	Амоній фторид	NH <sub>4</sub> F	2-5			
4	Кислота борна	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	8-20			

Наведений електроліт достатньо незручний для промислової експлуатації, має чотири компоненти та оперує досить високими густинами струму.

Треба відмітити, що аналіз електроліту на вміст компонентів робиться 2 рази на тиждень, а сам аналіз електроліту за чотирма компонентами досить складний.

Але головний недолік електроліту – це недостатньо глибокий чорний колір на поверхні нікельованих виробів та осади різного відтінку. З метою покращення якості декоративних покриттів чорним хромом ми використовували електроліт, що був у держстандарті (табл. 2). Він значно зручніший для практичного застосування.

Таблиця 2

**Склад електроліту чорного хромування**

№	Найменування компонентів	Хімічна формула	Концентрація, г/л	Температура, °С	Густина струму, А/дм <sup>3</sup>	Аноди
1	Ангідрид хромовий	CrO <sub>3</sub>	280-300	18-23°С до(30)	50-80	Свинець 94% Олово 6%
2а	Амоній фторид	NH <sub>4</sub> F	0,2-0,3			
2б	або фторидна кислота	HF	0,2-1,0			

При розчиненні компонентів у теплу ванну ( $t^{\circ}$  35-40 $^{\circ}$ ) додавався оксид хрому (VI), далі відновник (гліцерин). Нами в якості другого компонента електроліту чорного хромування використовувалася фторидна кислота, що додавалася в електроліт останньою.

Електроліт охолоджувався до температури 25 $^{\circ}$ C і одразу давав якісні чорні, глибокого кольору, осади хрому.

### Висновки

1. Зроблені дослідження в галузі зменшення поляризації при відновленні водню та окиснення кисню в водних електролітах.
2. Проведено аналіз причин появи непрокриття в хромових електролітах та надано рекомендації по усуненню браку при хромуванні.
3. Запропонований ефективний електроліт чорного хромування.

### Список використаних джерел

1. Ustavytska O., Kurys Ya., Koshechko V., Pokhodenko V. One-Step Electrochemical Preparation of Multilayer Graphene Functionalized with Nitrogen // *Nanoscale Res. Lett.* – 2017. – Vol. 12. – 175 (7 pages)
2. Сайт товариства з обмеженою відповідальністю «MetallchemieGmbH» [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://kiesow.prom.ua/p3461591-chernoe-hromirovanie-saphir.html>
3. Дасоян М. А. Техника электрохимических покрытий. / Дасоян Мартин Аветисович. Л. : Машиностроение, 1989. – 391 с.
4. ГОСТ 9.305-84 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. Москва. Издательство стандартов. Дата введения – 01.01.1986.
5. Федотьев Н. П. Прикладная электрохимия / Учебное пособие, Л.: Госхимиздат, 1962. – 640 с.

### References

1. Ustavytska O., Kurys Ya., Koshechko V. & Pokhodenko V. One-Step Electrochemical Preparation of Multilayer Graphene Functionalized with Nitrogen // *Nanoscale Res. Lett.* – 2017. – Vol. 12. – 175 (7 pages)
2. *Sayt compni «MetallchemieGmbH»* [The site of the limited liability company «MetallchemieGmbH»]. Retrieved from <https://kiesow.prom.ua/p3461591-chernoe-hromirovanie-saphir.html> [in Ukrainian].
3. Dasoyan, M.A. (1989). *Tehnika elektrohimicheskikh pokryitiy. Mashinostroenie* [Electrochemical coating techniques. Engineering] Leningrad [in Russian].
4. *GOST 9.305-84 Edinaya sistema zaschityi ot korrozii i stareniya. Pokryitiya metallicheskie i nemetallicheskie neorganicheskie. Operatsii tehnologicheskikh protsessov polucheniya pokryitiy.* [GOST 9.305-84 Unified system of protection against corrosion and aging. Metallic and non-metallic inorganic coatings. Operations of technological processes of obtaining coatings.] Moscow, Publishing standartov. [in Russian].
5. Fedotev, N.P. (1962). *Prykladnaia elektrokhiymia* [Applied electrochemistry] Leningrad [in Russian].

**Tkachenko Oleksandr**ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2268-5472>[dodor@bigmir.net](mailto:dodor@bigmir.net)Kyiv National University of  
Technologies and Design**Derliuk Vitaliy**[derlyuk.vitaliy@gmail.com](mailto:derlyuk.vitaliy@gmail.com)Kyiv National University of  
Technologies and Design**Эффективные основной и вспомогательный электролиты в технологиях черного хромирования****Ткаченко А. В., Дерлюк В. О.**

Киевский национальный университет технологий и дизайна

**Цель.** Дать характеристику качества работы электролитов обезжиривания, уменьшит энергетические затраты черного хромирования.**Методика.** Использованы современные методики циклической вольтамперометрии и вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, а также техника электролиза с хроматных растворов для нанесения покрытий на изделия оптической и военной техники.**Результаты.** Предложены синтезированные вещества для использования в электролитах электрохимического обезжиривания перед хромированием. Определена роль ионов трехвалентного хрома на качество металлических осадков.**Научная новизна.** Предложены новые соединения, которые снижают перенапряжение деполяризации водорода и кислорода, что уменьшает затраты на процесс.**Практическая значимость.** Предложены добавки для уменьшения энергозатрат процесса обезжиривания. Также предложен электролит черного хромирования с высокими эксплуатационными свойствами.**Ключевые слова:** электролит обезжиривания, перенапряжение, нерастворимые электроды, черное хромирование, деполяризация, окисления**The effective main and auxiliary electrolytes in black chrome plating technologies****Tkachenko O. V., Derliuk V. O.**

Kyiv National University of Technologies and Design

**Purpose.** To characterize the quality of degreasing electrolytes, to reduce the energy costs of black chrome plating.**Methodology.** Modern techniques of cyclic voltamperometry and voltamperometry with linear extension of the potential, as well as the electrolysis technique from chromatographic solutions for applying on optical and military equipment were used.**Findings.** Synthesized substances for use in electrolytes of electrochemical degreasing before chrome plating were proposed. The influence of trivalent chromium ions on the quality of metal precipitates was determined.**Originality.** New compounds that reduce the overvoltage of hydrogen and oxygen depolarization and reduce process costs as a result are proposed.**Practical value.** Impurities for reducing the energy consumption of the degreasing process were proposed. Black chrome plating electrolyte with high operational properties was also offered.**Keywords:** degreasing electrolyte, overvoltage, insoluble electrodes, black chrome plating, depolarization, oxidation