

УДК 544.6.018

**ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ХРОМУВАННЯ ТА ЇХ
ВІДОБРАЖЕННЯ В ТЕХНОЛОГІЧНОМУ ПРОЦЕСІ****Петрик Е. А., Борисенко Ю. В.**

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. Вивчити особливості електролітичного хромування деталей та з'ясувати до яких змін в технологічному процесі вони призводять.

Методика. Аналіз літературних джерел.

Результати. Розглянуто вісім головних особливостей електролітичного хромування, які кардинально відрізняють його від інших гальванічних процесів. Досліджено шляхи технологічного вирішення проблем, що виникають у зв'язку з цими особливостями.

Наукова новизна. Показано, що електролітичне хромування займає особливе місце серед інших процесів електролітичного нанесення металів, бо електроліт хромування агресивно впливає на деталі обладнання; процес має надзвичайно низький вихід за струмом, потребує високих катодних густин струму; електроліт має низьку розсіювальну здатність; в залежності від умов електролізу утворюються хромові покриття з різними властивостями; деталі потребують попередньої підготовки перед осадженням хрому в самій ванні хромування; технологія потребує застосування нерозчинних свинцевих анодів; головний недолік промислового хромування – висока токсичність основного компонента електроліту – хромового ангідриду CrO_3 .

Практична значимість. Технологія електролітичного нанесення хрому на деталі потребує врахування особливостей електроосадження хрому та застосування певних режимів електролізу і допоміжних речовин та приладдя для продуктивної та безпечної роботи.

Ключові слова: гальванотехніка, електролітичне хромування

Хромування – це процес осадження електролізом на поверхню деталі шару хрому з електроліту під дією електричного струму. Шар хрому може наноситися для декоративних цілей, для забезпечення захисту від корозії або для збільшення твердості поверхні. Хромові покриття захищають сталі від цементації, а також застосовуються для відновлення розмірів зношених деталей. У процесі хромування сталі деталі насичуються воднем та набувають підвищеної крихкості, що треба враховувати при покритті тонкостінних або загартованих деталей [1, 2]. Вивчення особливостей процесу хромування є актуальним, бо дозволяє краще розуміти і вдосконалювати технологічний процес.

Постановка завдання

Дослідити на підставі аналізу літературних джерел особливості електролітичного хромування деталей та з'ясувати, які корективи в технологічному процесі треба вносити для продуктивного хромування.

Результати досліджень

Процес хромування має вельми своєрідні умови осадження і займає особливе місце серед всіх гальванічних процесів. По-перше, треба зазначити необхідність захисту обладнання та окремих ділянок деталей від осадження на них хрому; це пов'язане з тим, хромовий електроліт є сильним окисником і агресивно діє на ізоляційні матеріали.

Найстійкішим є фторлон-4, з якого роблять деяке обладнання. Для ізоляції сталевих підвісок, прокладок та екранів застосовують багат шарове покриття суспензією фторлона 3М, 4Д або 4ДП. Високу стійкість в хромових електролітах має пентапласт, скло і порцеляна, за низьких температур – вініпласт [1].

Другою особливістю є надзвичайно низький вихід за струмом, що складає 10-13%, максимум 20%. Відкриттю сучасних електролітів на основі хромової кислоти передували тривалі пошуки відповідних електролітів на основі сполук хрому нижчої валентності. Справа в тому, що електрохімічний еквівалент хрому в розчинах хромової кислоти дорівнює 0,323 г/А·год. З огляду на те, що вихід металу за струмом в цих електролітах часто становить лише 10-12%, фактично за 1 А·ч виділяється 0,032-0,038 г хрому, тобто, в 30 разів менше, ніж нікелю, в 37 разів менше, ніж міді з кислих електролітів і в 125 разів менше, ніж срібла. Єдина можливість компенсувати цей несприятливий фактор – це підвищити густину струму. Малий вихід металу за струмом пов'язаний з тим, що електричний струм переважно витрачається на електролітичне розкладання води, при цьому водень, що виділяється на катоді, входить в хромове покриття і викликає «водневу крихкість», якої можна позбавитись нагріванням деталей до 200-300⁰С. Кисень, що виділяється на аноді, разом з воднем утворюють туман, який підхоплює маленькі бульбашки хромового ангідриду і виносить у вентиляційні відсмоктувачі не менш половини всього хромового ангідриду. Цю проблему долають, покриваючи всю поверхню електроліту поплавками з поліетилену. Крім того, поплавки перешкоджають охолодженню електроліту, знижуючи витрати енергії на підігрів ванни і підтримання робочої температури. Але якщо сила струму дуже велика, то відбувається перегрів електроліту і ванну охолоджують водою в зовнішньому кожусі ванни. Тому рекомендують силу струму в 2-2,5 А на 1 л електроліту.

Третьою особливістю є використання високих катодних густин струму, до 80-100 А/дм³, тому навіть при невеликих розмірах деталей сила струму на ванну може доходити до декількох тисяч ампер, при напрузі на клеммах ванни 12-18 В. При роботі в

декілька годин відбувається перегрів шин та підвісок, і тому необхідно, щоб вони мали достатньо великий перетин.

Четвертою особливістю є низька розсіювальна здатність електроліту, тому хромування профільованих деталей треба проводити з застосуванням фігурних анодів, що повторюють форму деталей і створюють більш рівномірний розподіл струму на поверхні деталі.

П'ятою особливістю процесу хромування є можливість одержання покриттів з різними властивостями з одного стандартного електроліту за рахунок зміни температури електроліту та інших умов електролізу.

Зовнішній вигляд і властивості осадів хрому, одержуваних в зазначеному електроліті, пов'язані з температурою і густиною струму, при яких ведуть електроліз (дивись таблицю та рисунок). Блискучі покриття формуються при 45-65⁰С і густині струму 40-80 А/дм². Вони відрізняються високою твердістю, хорошим декоративним виглядом. Молочні осади отримують при порівняно невисокій густині струму – 20-35 А/дм², але підвищеній температурі – 65-75⁰С. Твердість їх нижче, ніж блискучих, але вище пластичність, помітно менше пористість і, отже, краще захисна здатність. Остання обставина свідчить про можливість застосування їх для захисту деталей від корозії. У таких випадках доцільно двошарове хромування, коли на перший, основний по товщині шар хрому осаджують більш тонке блискуче покриття. Матові світло-сірого кольору крихкі осади формуються при 25-35⁰С в широкому діапазоні густини струму. Робочі діапазони формування покриттів зазначених видів змінюються зі складом електроліту [1, 4].

Таблиця

**Зовнішній вигляд і властивості електролітичних осадів хрому
в залежності від умов електролізу**

Температура, ⁰ С	Густина струму, А/дм ²	Колір покриття	Властивості покриття
25-30	широкий діапазон	сіре	низька твердість
30-40	широкий діапазон	сріблясто-матове	середня твердість
45-65	40 – 80	дзеркально-блискуче	найвища твердість, слабо виражена сітка тріщин
65-75	20 – 35	молочне	Еластичне, непористе, зі зниженою твердістю

Зносостійкість хромових покриттів, отриманих з універсального електроліту, зростає при підвищенні температури і, пройшовши через максимум при 55-65⁰С, знижується до мінімуму при 75⁰С. Для осадів, отриманих з розведеного електроліту, максимум зносостійкості зміщується в область більш високих температур.

Між твердістю і зносостійкістю немає прямої залежності. Твердість і зносостійкість хромових осадів, отриманих до густини струму 60 А/дм² (0,6 А/см²) зростає. При більш високій густині струму твердість осадів продовжує зростати, а коефіцієнт зносостійкості зменшується [2].

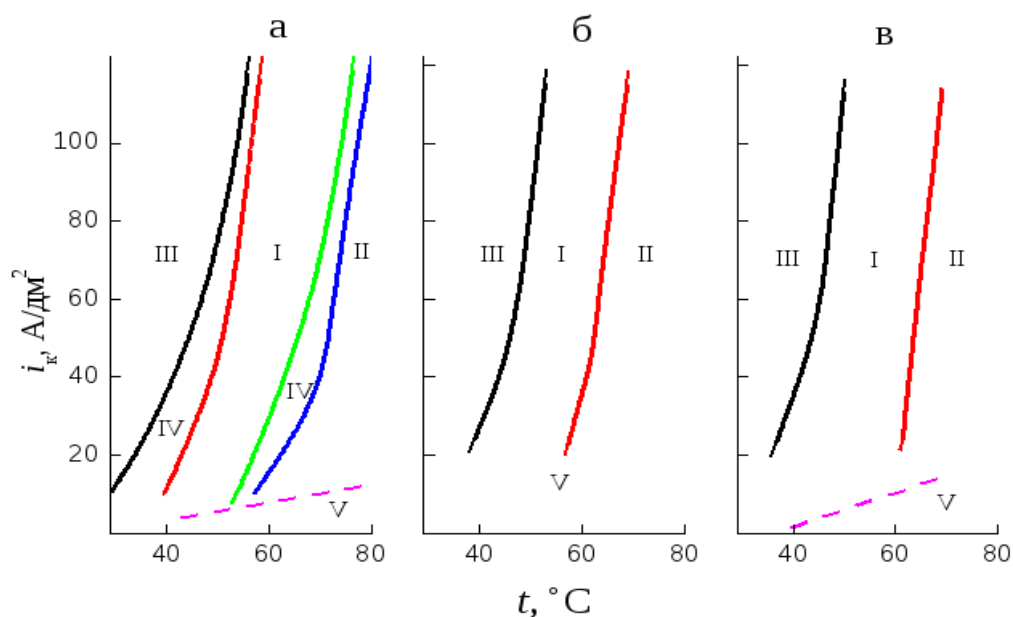


Рис. Вплив умов електролізу на зовнішній вигляд хромових покриттів:
I - блискучі; II - молочні; III - матові; IV - сріблясті, дрібнозернисті;
V - немає осаду. Концентрація CrO₃, г/л: а – 150; б – 250; в – 350

Шостою особливістю процесу хромування є підготовка деталей до осадження хрому в самій ванні хромування. Для одержання високої міцності зчеплення покриття з деталлю, останню спочатку витримують у ванні без струму, щоб поверхня деталі мала температуру електроліту, за якої буде відбуватися хромування. Потім вмикають струм таким чином, щоб спочатку поверхня деталі піддалася анодній обробці протягом 15-30 с, а потім деталь перемикають рубильником на катод та здійснюють хромування. Спочатку протягом 0,5-1 хвилини дають «поштовх» струму в 1,2-2 рази вище, ніж робоча густина струму, а потім її плавно знижують до розрахованої величини.

Сьоомою особливістю є застосування нерозчинних свинцевих анодів [4]. Застосовувати розчинні аноди з хрому виявилось практично недоцільним тому, що хром з

них в незрівнянно більшій мірі переходить в розчин, ніж осідає на деталях для хромування. Крім того, в залежності від умов електролізу (температури і густини струму) хром переходить в розчин у вигляді іонів різної валентності; нарешті, внаслідок крихкості самого металу аноди важко піддаються механічній обробці, в зв'язку з чим не завжди можливо їм надати належну форму. Матеріалом для нерозчинних анодів можуть бути платина, залізо Армко і свинець. У повному розумінні нерозчинною є тільки платина, але говорити про широке застосування такого коштовного металу не доводиться. Залізо і свинець частково розчиняються в хромовій кислоті, але свинець випадає в осад у вигляді хромовоокислого свинцю (розчинність останнього незначна), в той час як залізо залишається в розчині у вигляді ферихромата і є шкідливою домішкою. Якщо навіть не враховувати розчинення заліза, то з точки зору підтримання оптимальної рівноваги між шести- і тривалентним хромом у ванні краще застосовувати свинцеві аноди.

Як відомо [3], поряд з виділенням металевого хрому на катоді відбувається виділення водню і часткове відновлення хромової кислоти до нижчих ступенів окислення. На аноді виділяється кисень і відбувається окислення відновлених продуктів. Багатьма дослідженнями доведено, що окислення останніх йде енергійніше саме на свинцевих анодах. Це пояснюється великою перенапругою кисню на свинці в порівнянні з залізом.

На окислювально-відновні процеси впливає також і площа анодів або анодна густина струму. З точки зору окислювальної здатності анодів краще підтримувати на них низьку густину струму, тому багато вчених рекомендують застосовувати аноди максимально допустимої поверхні.

Висока температура і часті перерви в процесі електролізу підвищують вміст у ванні тривалентного хрому. У разі накопичення в ванні великої кількості тривалентного хрому його неважко окислити. Це зазвичай досягається завішуванням великої кількості свинцевих анодів і випадкових катодів (залізних або мідних листів) і пропусканням струму протягом декількох годин.

У деяких випадках, однак, свинцеві аноди неприйнятні внаслідок високих механічних властивостей свинцю. Головним чином з цим доводиться стикатися при хромування внутрішніх поверхонь трубок невеликого діаметра. Відомо, що тонкий свинцевий дріт не можна сильно натягувати, отже, і центрувати його важко. Кращим металом в таких випадках є платина, але за вказаними вже вище міркувань широко користуватися нею не можна, чому застосовують сталеві освинцьовані драти.

На свинцевих анодах, особливо при частих і тривалих перервах в роботі, утворюється тверда кірка хромовокислого свинцю; ця кірка чинить значний опір проходженню струму і цим обумовлює підвищену робочу напругу. Щоб уникнути утворення такої кірки, рекомендується на ніч залишати аноди в воді, а для зняття вже утвореної кірки - чистка сталеву щіткою або травлення в слабкому розчині соляної кислоти [4].

Великого поширення набули аноди зі сплаву свинцю з 6-8% Sb. Стійкість таких анодів в хромовій кислоті вище, ніж чистого свинцю. Для хромування великих поверхонь застосовують свинцеві листи, просвердлені в декількох місцях для вільної циркуляції електроліту. Товщина анодів, в залежності від інших розмірів, буває 3-6 мм.

Восьма особливість полягає в тому, що найголовнішим недоліком промислового хромування є висока токсичність основного компоненту електроліту - хромового ангідриду CrO_3 . Сполуки хрому (VI) мають загальнотоксичну дію, канцерогенний вплив на організм людини і являють екологічну небезпеку для довкілля та працівників гальванічних цехів. Тому необхідно розробляти нові технології електролітичного хромування, зокрема, застосовувати малоконцентрований електроліт CrO_3 100-150 г/л замість 250 г/л, що містить у якості каталізатора органічну добавку. Крім суттєвого зниження токсичності, збільшується швидкість електроосадження в 1,8-3 рази [5].

Висновки

Технологічний процес електролітичного хромування потребує врахування особливостей електролітичного осадження хрому із стандартного електроліту і застосування специфічних режимів електролізу, допоміжних речовин і приладдя. Висока токсичність технологічного процесу та низький вихід за струмом вимагає розробки альтернативних технологій хромування.

Список використаних джерел

1. Ямпольский А. М. Гальванические покрытия : Монография. – Л. : Машиностроение, 1978. – 168 с.
2. Якименко Г. Я., Харченко Е. П. Алгоритми і програми розрахунків в технічній електрохімії. Ч. 1. Гальванічні виробництва. – Харків: НТУ «ХПІ», 2002. – 234 с.

References

1. Yampolsky, A. (1978). *Gal'vanicheskiye pokrytiya*. [Electroplating]. Leningrad [in Russian].
2. Yakymenko, H.Y. & Kharchenko, E.P. (2002). *Alhorytmy i prohramy rozrakhunkiv v tekhnichniy elektrokhimiyi. Ch. 1. Hal'vanichni vyrobnytstva*. [Algorithms and calculation programs in technical electrochemistry. Part 1. Galvanic productions]. Kharkiv: NTU «KhPI». [in Ukrainian].

- | | |
|--|---|
| <p>3. Сайт «Studfile»: Основы электрохимии и электрохимических производств. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://studfile.net/preview/1001161/page:54/</p> <p>4. Сайт «Строительство»: Хромирование. Аноды и анодный процесс. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.stroitelstvo-new.ru/metal/anody-i-anodnyj-process.shtml</p> <p>5. Фаличева А. И. Экологические проблемы хромирования и альтернативного покрытия / А. И. Фаличева, Ю. А. Стекольников, Н. И. Глянцев // Вестник ТГУ. – 1999. – Вып. 2. – С. 256-257.</p> | <p>3. Sayt « Studfile»: Osnovy elektrokhemii i elektrokhemicheskikh proizvodstv [Site «Studfile»: Fundamentals of electrochemistry and electrochemical production]. https://studfile.net. Retrieved from http://www.stroitelstvo-new.ru/metal/anody-i-anodnyj-process.shtml [in Russian].</p> <p>4. Sayt «Stroitel'stvo»: Khromirovaniye. Anody i anodnyy protsess [Site «Construction»: Chrome plating. Anodes and anode process]. http://www.stroitelstvo-new.ru. Retrieved from http://www.stroitelstvo-new.ru/metal/anody-i-anodnyj-process.shtml [in Russian].</p> <p>5. Falicheva, A.I., Stekol'nikov, Y.A. & Glyantsev, N.I. (1999). <i>Ekologicheskiye problemy khromirovaniya i al'ternativnogo pokrytiya</i> [Ecological problems of chromium plating and alternative coatings]. Vestnik TGU. – Bulletin of TSU, 2, 256-257 [in Russian].</p> |
|--|---|

Petryk Eduardpetrik568@gmail.comKyiv National University of
Technologies and Design**Borysenko Yulia**ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1639-0205>Scopus Author ID: [57207989822](https://orcid.org/0000-0002-1639-0205)boria95@ukr.netKyiv National University of
Technologies and Design**Особенности электролитического хромирования и их отражение в технологическом процессе****Петрик Е. А., Борисенко Ю. В.***Киевский национальный университет технологий и дизайна***Цель.** Изучить особенности электролитического хромирования деталей и выяснить, к каким изменениям в технологическом процессе они приводят.**Методика.** Анализ литературных источников.**Результаты.** Рассмотрены восемь главных особенностей электролитического хромирования, которые кардинально отличают его от других гальванических процессов. Исследованы пути технологического решения проблем, возникающих в связи с этими особенностями.**Научная новизна.** Показано, что электролитическое хромирование занимает особое место среди других процессов электролитического нанесения металлов, так, электролит хромирования агрессивно воздействует на детали оборудования; процесс имеет чрезвычайно низкий выход по току, требует высоких катодных плотностей тока; электролит имеет низкую рассеивающую способность; в зависимости от условий электролиза образуются хромовые покрытия с различными свойствами; детали требуют предварительной подготовки перед осаждением хрома в самой ванне хромирования; технология требует применения нерастворимых свинцовых анодов;

главный недостаток промышленного хромирования – высокая токсичность основного компонента электролита – хромового ангидрида CrO_3 .

Практическая значимость. Технология электролитического нанесения хрома на детали требует учета особенностей электроосаждения хрома и применения определенных режимов электролиза и вспомогательных веществ и приспособлений для продуктивной и безопасной работы.

Ключевые слова: гальванотехника, электролитическое хромирование

Features of electrolytic chromium plating and their reflection in the technological process

Petryk E. A., Borysenko Yu. V.

Kiev National University of Technology and Design

Purpose. To study the features of electrolytic chrome plating of parts and to find out what changes in the process they lead to.

Methodology. Analysis of literary sources.

Findings. Eight major features of electrolytic chromium are considered, which fundamentally distinguish it from other galvanic processes. The ways of technological solution of problems arising from these features are investigated.

Originality. It is shown that electrolytic chromium holds a special place among other processes of electrolytic metal deposition, because the electrolytic chromium aggressively affects the details of the equipment; the process has an extremely low current output, requires high cathodic current densities; the electrolyte has a low scattering ability; depending on the conditions of electrolysis, chromium coatings with different properties are formed; parts require prior preparation before chromium deposition in the chromium bath itself; technology requires the use of insoluble lead anodes. The main disadvantage of industrial chromium plating is the high toxicity of the main component of the electrolyte, chromium anhydride CrO_3 .

Practical value. Electrolytic chrome deposition technology requires details to take into account the characteristics of chromium deposition and the use of certain modes of electrolysis and auxiliaries and accessories for productive and safe operation.

Keywords: electroplating, electrolytic chromium plating