

УДК 544.6.018

**ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ХРОМУ З РОЗЧИНУ
ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВІ СПОЛУК Cr(III)****Калюжин О. С., Кислова О. В.**

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. Дослідити особливості електрохімічного процесу нанесення хромового покриття з електролітів різного складу на основі сполук Cr(III), порівняти характеристики режимів хромування та їх ефективність.

Методика. Аналіз інформаційних джерел щодо переваг застосування електролітів на основі сполук Cr(III) для електроосадження хрому, особливостей електровідновлення трьохвалентного хрому, впливу різних компонентів електроліту на механізм та умови проведення хромування.

Результати. Встановлено, що до складностей проведення процесу гальванічного нанесення хромового покриття з застосуванням сполук Cr(III) належать: вузький інтервал рН отримання якісних покриттів, зниження виходу металу за струмом під час електролізу, низька стабільність розчинів та необхідність постійно коригувати склад електроліту. Проте сполуки трьохвалентного хрому є менш токсичними та дозволяють отримувати численні сплави хрому. Подальше дослідження механізму електролітичного хромування з електролітів на основі сполук хрому(III) дозволить вдосконалити процес.

Наукова новизна. Для електролітичного покриття хрому з розчинів його тривалентних сполук перспективним є застосування як водних розчинів, які містять ряд органічних лігандів (форміат, оксалат-іони і ін.), так і водно-органічних середовищ (наприклад, суміші формамід-вода, диметилформамід-вода).

Практична значимість. Застосування електролітів хромування на основі сполук Cr(III) є економічно вигідним, оскільки є менш токсичним та дозволяє знизити витрати на очищення стічних вод.

Ключові слова: електроосадження хрому, електроліти сполук Cr(III), електровідновлення Cr(III)

Електрохімічне хромування є одним з найбільш поширених процесів в гальванотехніці. Хромові покриття застосовуються як декоративні та захисні для підвищення твердості і зносостійкості поверхні виробів. До істотних недоліків технологічного процесу хромування з розчинів, що містять сполуки Cr(VI), належить їх висока токсичність, багатостадійність процесу очищення промивних і стічних вод, невеликий вихід металу за струмом, низьке значення електрохімічного еквіваленту, низька розсіювальна здатність. Перспективним напрямком сучасної гальванотехніки є розробка ефективних і стійких електролітів на основі сполук Cr(III). Вони менш токсичні, ефективні при електроосадженні корозійно-стійких сплавів Ni-Cr, Co-Cr,

мають значення електрохімічного еквіваленту Хрому(III) в два рази більше, ніж для сполук Cr(VI) [1, 2].

Проте широкому впровадженню в практику електролітів хромування на основі сполук Cr(III) перешкоджають багатокомпонентний склад, вузький інтервал допустимих значень технологічних параметрів (рН, температура, густина струму) і складність отримання твердих товстих шарів хрому високої якості [3]. Тому дослідження особливостей електровідновлення сполук Cr(III) є актуальним завданням сьогодення.

Постановка завдання

Проаналізувати склад електролітів хромування на основі сполук Cr(III), особливості електрохімічного відновлення хрому з трьохвалентних сполук, вплив супутніх компонентів на механізм та умови проведення хромування, показати переваги та недоліки застосування солей Cr(III) для електролітів хромування.

Результати досліджень

Проблеми, що виникають при практичному використанні електролітів на основі Cr(III), викликані наступними причинами:

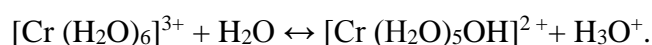
1) низькими значеннями рН утворення гідроксосполук Cr(III) в приелектродному просторі. Вони включаються до складу катодного осаду та погіршують його якість і можуть призводити до припинення виділення металу;

2) утворенням в розчині електроліту інертних комплексів Хрому(III). Відновлення цих координаційних сполук протікає при значних негативних потенціалах катода. Це є причиною відносно невисокого виходу хрому за струмом;

3) необхідністю відокремлення катодної та анодної областей, яка пов'язана з можливістю утворення Cr(VI) на інертному аноді в процесі електролізу;

4) вузьким інтервалом робочих значень рН електроліту, складністю забезпечення його стійкої роботи [2, 4].

При розгляді електроосадження хрому і його сплавів з розчинів на основі сполук Cr(III) необхідно брати до уваги їх стан у водних і водно-органічних середовищах. Відомо, що у водних розчинах сполуки Cr(III) в значному ступені схильні до гідролізу, що призводить до формування поліядерних сполук, особливо в концентрованих розчинах:



Електрохімічні властивості, зокрема здатність до відновлення на катоді, для різних координаційних сполук Cr(III) змінюється в широких межах. Тому хімічний склад комплексних сполук Cr(III) суттєво впливає на процес електроосадження хрому і сплавів на його основі [4].

За здатністю проникнення у внутрішню координаційну сферу іона хрому(III) різні ліганди можна розташувати в наступний ланцюжок: оксалат > гліцинат > тартрат > цитрат > ацетат > монохлорацетат > форміат > сульфат > хлорид > нітрат > перхлорат. У присутності аніонів, які розміщені на початку ряду, відбувається обмін лігандами та утворення відповідних комплексів:



Ці реакції в силу кінетичної інертності Cr(III) протікають повільно, рівновага встановлюється протягом дуже тривалого часу [2].

Загальним для всіх електролітів хромування є наявність солей тривалентного хрому (в концентрації 0.4-1.0 моль/л), буферних добавок, слабких комплексоутворювачів для підвищення значення рН утворення гідроксисполук, а також солей для підвищення електропровідності електроліту та деяких ПАВ [1,2] (табл.).

Таблиця

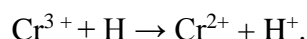
Склад електроліту хромування на основі солей Cr(III)

Найменування	Хім. формула	Концентр., М	Температура, °С	Швидкість осадження, мкм/хв	рН
Хром(III) хлорид або хромово-калійні галуни	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,4-1 0,15	25-45	0,3-0,5	1,6-1,8
Суміш вода:диметилформамід	$\text{H}_2\text{O}:\text{ДМФА}$	1:1 (за об'ємом)			
Амоній сульфат	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2			
Борна кислота	H_3BO_3	0,5			
Гліцин або мурашина кислота	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ CH_2O_2	0,9 0.75			

Для підвищення електропровідності застосовуються неорганічні солі лужних металів або амонію (в концентрації 1-3.0 моль/л), які також збільшують вихід за струмом і покращують якість покриттів.

Як буферні добавки можна застосовувати борну кислоту та її солі, солі амонію, сечовину, борфториди. Введення борної кислоти збільшує вихід хрому по струму, але при цьому трохи погіршують зовнішній вигляд осаду. Введення амінокислот (наприклад, гліцину) значно покращує якість хромових осадів, що пов'язано, мабуть, з підвищенням буферної ємності електроліту внаслідок утворення комплексних іонів з хромом. Відомо, що амінокислоти типу NH_2RCOOH в розчинах присутні у вигляді цвіттер-іона – внутрішньої аммонійної солі типу $\text{N}^+\text{H}_3\text{RCOO}^-$, що характеризує буферні властивості амінокислот в кислих розчинах [3]. Відновлення сполук хрому(III) полегшується завдяки застосуванню комплексонів: гексаметилентетраоцтової, імінодіоцтової, а ттилендіамінтетраоцтової (ЕДТА) кислот, які зв'язуються з іонами тривалентного хрому в хелати різної стійкості.

В прикатодному просторі може накопичуватись значна кількість сполук Cr(II) як наслідок значної катодної поляризації. Ці сполуки активують кінетично інертні комплекси Cr(III), збільшують швидкість обміну лігандами та підвищують швидкість реакцій їх електровідновлення. В ході електролізу іони двовалентного хрому здатні акумулюватися в католіті електрохімічної комірки в межах 30-60% від загальної концентрації сполук хрому в залежності від значення рН, температури і катодної густини струму. Відновлення хрому може здійснюватися як за рахунок розряду тривалентних, так і двовалентних іонів хрому. Вважають, що вирішальна роль в утворенні останніх належить атомарному водню, який утворюється як проміжний продукт розряду іонів гідроксонію:



Згідно з сучасними уявленнями існує приелектродна «плівка», в якій відбувається відновлення сполук хрому проміжних валентностей, зокрема сполук Cr(II) [3].

Висновки

Процес електролітичного осадження хрому з електролітів на основі сполук Cr(III) є достатньо перспективним, хоча і містить суттєві недоліки. До складностей проведення процесу гальванічного нанесення сполук Cr(III) належать: вузький інтервал рН отримання якісних покриттів, зниження виходу металу за струмом під час електролізу, низька стабільність розчинів – необхідність постійно коригувати склад електроліту. Перевагами застосування електролітів на основі сполук Cr(III) є їх нижча токсичність,

можливість отримання численних сплавів хрому. Для електролітичного покриття хрому з розчинів його тривалентних сполук перспективним є застосування як водних розчинів, які містять ряд лігандів (форміат, оксалат-іони і ін.), так і водно-органічних середовищ (наприклад, суміші формаїд-вода, диметилформаїд-вода). Хоча кінетика і механізм електровідновлення хрому з розчинів його тривалентних сполук вивчені недостатньо, проте встановлено, що вони безпосередньо впливають на якість утворених покриттів. Подальше дослідження механізму електролітичного хромування з електролітів на основі сполук хрому(III) дозволить вдосконалити процес та підвищити його ефективність.

Список використаних джерел

1. Li B. S., Lin A. Study of hard chromium plating from trivalent chromium electrolyte // *Key Engineering Materials*. 2008. V.373-374. P.200-203.
2. Broadbent R. D., Neilson G. W., Sandstrom M. The hydration structure of chromium (III) in a concentrated aqueous solutions // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1992. V.4. №3. P.639-648.
3. Protsenko V. S., Kityk A. A., Danilov F. I. Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from methanesulphonate solutions of Cr(III) salts // *Surf. Eng. Appl. Electrochem*. 2014. V.50. P.384-389.
4. Wijenberg J. H. O. J., Steegha M., Aarntsa M. P., Lammersa K. R., Molb J. M. C. Electrodeposition of mixed chromium metal-carbide-oxide coatings from a trivalent chromium-formate electrolyte without a buffering agent // *Electrochim. Acta*. 2015. V.173. P.819-826.

References

1. Li B.S., Lin A.(2008). Study of hard chromium plating from trivalent chromium electrolyte. *Key Engineering Materials*, Vol.373-374, 200-203.
2. Broadbent R.D., Neilson G.W., Sandstrom M. (1992). The hydration structure of chromium (III) in a concentrated aqueous solutions. *J. Phys.: Condens. Matter*, V.4,3,639-648.
3. Protsenko V.S., Kityk A.A., Danilov F.I. (2014). Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from methane-sulphonate solutions of Cr(III) salts. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, V.50, 384-389.
4. Wijenberg J.H.O.J., Steegha M., Aarntsa M.P., Lammersa K.R., Molb J.M.C. (2015). Electrodeposition of mixed chromium metal-carbide-oxide coatings from a trivalent chromium-formate electrolyte without a buffering agent. *Electrochim. Acta*, V.173,819-826.

Kalyuzhin Oleksandrkaliuzhyn@gmail.comKyiv National University of
Technologies and Design**Kislova Olga**ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0223-1860>kievkislova@gmail.comKyiv National University of
Technologies and Design

Особенности электроосаждения хрома из раствора электролитов на основе соединений Cr(III)**Калюжин А. С., Кислова О. В.***Киевский национальный университет технологий и дизайна*

Цель. Исследовать особенности электрохимического процесса нанесения хромового покрытия из электролитов различного состава на основе соединений Cr(III), сравнить характеристики режимов хромирования и их эффективность.

Методика. Анализ информационных источников о преимуществах применения электролитов на основе соединений Cr(III) для электроосаждения хрома, особенностей электровосстановления трехвалентного хрома, влияния различных компонентов электролита на механизм и условия проведения хромирования.

Результаты. Установлено, что к сложностям проведения процесса гальванического нанесения хромового покрытия с применением соединений Cr(III) относятся: узкий интервал рН получения качественных покрытий, снижение выхода металла по току во время электролиза, низкая стабильность растворов и необходимость постоянно корректировать состав электролита. Однако соединения трехвалентного хрома менее токсичны и позволяют получать многочисленные сплавы хрома. Дальнейшее исследование механизма электролитического хромирования из электролитов на основе соединений хрома(III) позволит усовершенствовать процесс.

Научная новизна. Для электролитического покрытия хрома из растворов его трехвалентных соединений перспективным является применение как водных растворов, содержащих ряд органических лигандов (формиат, оксалат-ионы и др.), так и водно-органических сред (например, смеси формамид-вода, диметилформамид-вода).

Практическая значимость. Применение менее токсичных электролитов хромирования на основе соединений Cr(III) экономически выгодно, поскольку позволяет снизить затраты на очистку сточных вод.

Ключевые слова: электроосаждения хрома, электролиты соединений Cr(III), электровосстановление Cr(III)

Features of chromium electrodeposition from electrolyte solutions based on Cr(III) compounds**Kalyuzhin A. S., Kyslova O. V.***Kiev National University of Technology and Design*

Purpose. To investigate the features of the electrochemical process of applying a chromium coating from electrolytes of various compositions based on Cr(III) compounds, to compare the characteristics of chromium plating modes and their efficiency.

Methodology. Analysis of information sources on the advantages of using electrolytes based on Cr(III) compounds for chromium electrodeposition, features of trivalent chromium electroreduction, the effect of various electrolyte components on the mechanism and conditions of chromium plating

Findings. It was established that the difficulties of carrying out the process of chromium electroplating using Cr(III) compounds include: a narrow pH range for obtaining high-quality coatings, a decrease in the current yield of metal during electrolysis, low stability of solutions and the need to constantly adjust the electrolyte composition. However, trivalent chromium compounds are less toxic and make it possible to obtain numerous chromium alloys. Further investigation of the mechanism of electrolytic chromium plating from electrolytes based on chromium(III) compounds will improve the process.

Originality. *For the chromium electrolytic coating from its trivalent compounds solutions, it is promising to use both aqueous solutions containing a number of organic ligands (formate, oxalate ions and aqueous-organic media (mixture of formamide-water, dimethylformamide-water)).*

Practical value. *The use of less toxic chromium-plating electrolytes based on Cr(III) is economically profitable and reduces the cost of wastewater treatment.*

Key words: *chromium electrodeposition, electrolytes of Cr (III) compounds, electroreduction of Cr (III)*