

# ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

## MATERIAL PROCESS ENGINEERING

ISSN 1995-2732 (Print), 2412-9003 (Online)

УДК 544.6

DOI: 10.18503/1995-2732-2023-21-4-34-43



### ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ХРОМИРОВАНИЯ ТИТАНОВЫХ ДЕТАЛЕЙ

Груба О.Н., Ардашев Д.В., Дегтярева-Кашутина А.С.

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

**Аннотация.** Электролитический хром обладает высокой коррозионной стойкостью, низким коэффициентом трения, высокой твердостью, жаростойкостью, высоким пределом текучести. Эти качества обеспечили процессу хромирования самое широкое применение во всех отраслях машиностроения. К специфическим отличиям процесса электролитического хромирования традиционно относят следующие: низкая рассеивающая способность электролитов хромирования и, как следствие, один из самых низких выходов металла по току, высокие плотности тока, высокая чувствительность процесса к режиму проведения процесса, необходимость применения нерастворимых анодов, использование токсичных соединений на основе шестивалентного хрома. В зависимости от условий проведения электролиза (температура электролита, плотность тока) можно получить осадки хрома, различные по своим физическим свойствам, главным образом по твердости и отражательной способности. Большое количество работ по электрохимическому хромированию относится к сталям, медным сплавам. В то же время перспективное направление хромирования поверхности титановых изделий изучено слабо. В настоящей работе предложены составы двух групп электролитов на основе соединений трех- и шестивалентного хрома в качестве базовых составов для исследования процессов электрохимического хромирования титановых изделий. Экспериментально определены величины плотности, вязкости, удельной электропроводности предложенных растворов. Выполнены вольтамперметрические исследования электрохимических процессов на титановом электроде в опытных электролитах. Установлено, что в изученных пределах изменения потенциалов титанового электрода процессы изменения валентного состояния хрома встречают существенные затруднения. Полученные результаты являются основой для более углубленной проработки вопроса о составе электролитов для электрохимического хромирования титановых изделий, экспериментального исследования особенностей кинетики осаждения хрома на титане методами экспериментальной электрохимии.

**Ключевые слова:** электролитическое хромирование, электролит, титан, вольтамперная характеристика

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 22-29-00418, <https://rscf.ru/project/22-29-00418>.*

© Груба О.Н., Ардашев Д.В., Дегтярева-Кашутина А.С., 2023

#### Для цитирования

Груба О.Н., Ардашев Д.В., Дегтярева-Кашутина А.С. Исследование физико-химических свойств электролитов для хромирования титановых деталей // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2023. Т. 21. №4. С. 34-43. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2023-21-4-34-43>



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.  
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

# PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF ELECTROLYTES FOR CHROMIUM PLATING OF TITANIUM PARTS

Gruba O.N., Ardashev D.V., Degtyareva-Kashutina A.S.

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

**Abstract.** Electrolytic chromium has high corrosion resistance, low friction factor, high hardness, heat resistance, and high yield stress. The said properties contribute to the widest possible application of the electrolytic chromium plating process in all the branches of mechanical engineering. The peculiarities of the electrolytic chromium plating process conventionally include low dissipation capacity of electrolytes of chromium plating and, consequently, one of the lowest metal current yield, high current densities, high sensitivity of the process to the process mode, need for using insoluble anodes, and the use of toxic hexavalent chromium-based compounds. Depending on the electrolysis conditions (electrolyte temperature, current density), chromium precipitates can demonstrate different physical properties, mainly in hardness and reflectivity. A large number of studies on electrochemical chromium plating are attributed to steels and copper alloys. At the same time, the promising area of surface chromium plating of titanium products needs thorough research. This paper proposes the compositions of two groups of electrolytes based on trivalent and hexavalent chromium compounds as basic compositions for studying electrochemical chromium plating of titanium products. We experimentally determined the values of density, viscosity, specific conductivity of the proposed solutions. Voltammetric studies on electrochemical processes were performed on the titanium electrode in the experimental electrolytes. It has been found that in the studied limits of titanium electrode potential changes the processes of changing the valence state of chromium had significant difficulties. The results obtained are the basis for a more in-depth study on the composition of electrolytes for electrochemical chromium plating of titanium products. They can also help study the features of kinetics of the chromium deposition on titanium by means of experimental electrochemistry.

**Keywords:** electrolytic chromium plating, electrolyte, titanium, voltammetry characteristics

*The research was supported by the grant of the Russian Science Foundation, No. 22-29-00418, <https://rscf.ru/project/22-29-00418>.*

## For citation

Gruba O.N., Ardashev D.V., Degtyareva-Kashutina A.S. Physical and Chemical Properties of Electrolytes for Chromium Plating of Titanium Parts. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2023, vol. 21, no. 4, pp. 34-43. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2023-21-4-34-43>

## Введение

Традиционно качество электрохимического покрытия (помимо состава электролита) регулируется условиями проведения процесса: температура электролита, плотность тока. Особенностью электролитического хромирования является исключительная чувствительность к режиму проведения электроосаждения. В связи с низкой рассеивающей способностью выход по току для процессов хромирования обычно составляет порядка 10-15%. Для сравнения: цинк в цианистом электролите дает 70% выхода по току, кадмий в цианистом электролите – 95%, цинк в кислом электролите – 100%. Наибольший выход по току в случае с хромом требует низких температур и высоких плотностей тока. Для восстановления металлического хрома из раствора электролита требуется ток в десятки раз большей плотности, чем для других металлов (железа, кадмия, никеля и др.). Для получения покрытия требуемого внешнего вида допустимое изменение температуры относительно выбранного режима составляет всего 1-2°C.

Теоретические исследования показали, что получить хромовый осадок, обладающий одновременно

максимальной твердостью и износостойкостью, невозможно. Это происходит из-за того, что на номограмме в координатах «плотность тока – температура электролита» области, отвечающие за образование наиболее твердых и наиболее износостойких блестящих покрытий, не пересекаются, а идут строго параллельно [1].

Электролиты хромирования принципиально делятся на две группы: на основе солей трехвалентного хрома (как и для большинства электролитов, применяемых в гальванотехнике) и на основе хромовой кислоты (точнее хромового ангидрида и серной кислоты). Более эффективными чаще всего оказываются электролиты из второй группы. Базовый «стандартный» электролит содержит 250 г/л хромового ангидрида и 2,5 г/л серной кислоты, то есть обычное соотношение реагентов 100:1. Однако низкий показатель pH приводит к высокой скорости катодного выделения водорода, что не может не сказываться на качестве осадка. Для повышения экономической целесообразности процесса хромирования, получения качественных покрытий с заданными физико-механическими свойствами исследователями постоянно предлагаются и изучаются различные модифицирующие неорганиче-

ские добавки: кремнесодержащие соединения [2], фториды [3], щелочи совместно с восстановителями.

Для получения твердых, устойчивых к истиранию покрытий предложен [1] так называемый сверхсульфатный электролит хромирования, обладающий более высокой рассеивающей способностью (выход по току составляет 20-25%) и стабильностью состава. Особенностью данного электролита является повышенное содержание серной кислоты (сульфат-анионов) – 12-25%. Осадки, полученные из сверхсульфатного электролита, обладают хорошей сцепляемостью с покрываемым металлом вследствие малых внутренних напряжений, несмотря на то что покрытия получают не особо тонкие.

Необходимость постоянного контроля состава электролита для поддержания фиксированного соотношения между хромовым ангидридом и сульфат-анионами послужила причиной возникновения саморегулирующихся электролитов хромирования [1, 4]. Концентрация анионов серной кислоты на постоянном уровне поддерживается добавлением в систему малорастворимых сульфатов щелочноземельных и (или) 3d-металлов согласно принципу Ле Шателье-Брауна. Эти электролиты не требуют частой корректировки состава, позволяют применять высокие плотности тока ( $150-200 \text{ А/дм}^2$ ) при относительно низких температурах ( $18-23^\circ\text{C}$ ). Совокупность этих факторов позволяет получить качественные блестящие, износостойкие осадки, без снижения производительности процесса с выходом хрома по току 38-42%.

Одной из особенностей хрома, как типичного элемента VIB-группы в максимальной положительной степени окисления +6, является образование полихроматов. Превращение происходит последовательно при изменении кислотности раствора или при его концентрировании. Чаще всего в растворе содержится смесь хроматов различной степени полимеризации. Электролиты, основным хромсодержащим компонентом которых являются соединения тетрахроматного типа, получили название тетрахроматных. При использовании тетрахроматных электролитов на катоде высаживают тонкослойные, малопористые, пластичные, матовые осадки [5], легко подвергающиеся полировке. В качестве «улучшающих» присадок в тетрахроматные электролиты добавляют MgO или  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  [6]. Введение этих добавок позволяет увеличить твердость и обрабатываемость покрытия, повысить выход по току (35-40%), снизить чувствительность процесса к колебаниям температуры.

Для улучшения декоративных свойств хромовых покрытий – придания им блеска – предложен тетрахроматный электролит, содержащий кальцинированную соду и добавки гетероциклической циануровой кислоты (г/л) [4].

Электролиты хромирования из второй группы (на основе соединений, содержащих хром в степени окисления +3) несомненно обладают рядом преимуществ. Прежде всего это нетоксичность растворов. В

то время как Cr(III) служит пищевой добавкой, Cr(VI) и его соединения очень токсичны, провоцируя широкий спектр повреждений в клетках, в том числе и повреждение ДНК. Второй очень важный практический момент – процесс электровосстановления хрома – возможно проводить при более низких температурах [7, 8]. Однако соли Cr(III) (кроме нитрата) значительно менее растворимы в воде, получить гомогенный водный раствор возможно только в присутствии восстановителей. В ходе восстановления в прикатодном пространстве образуется плотная пленка из хромхроматов или гидроксидов хрома (II). Образование пленки тормозит процесс дальнейшего восстановления хрома. Повышение плотности тока не становится толчком к началу восстановления металла, а лишь вызывает бурное выделение водорода в прикатодном пространстве. Наводороживание покрытия вызывает ухудшение его физико-механических свойств. Чтобы исключить образование плотной непроводящей пленки, рядом исследователей [9] был предложен электролит, где в качестве растворителя выступала смесь диметилформамида (ДМФА) и воды.

Электролиты второй группы в своем составе содержат ионы хрома (III), связанные с различными анионами, как неорганическими ( $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и др.), так и органическими ( $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и др.). Однако установлено [9], что именно ион  $\text{SO}_4^{2-}$  способен проникать через микропоры прикатодной пленки, постепенно растворяя ее. Таким образом, препятствие, мешающее дальнейшему восстановлению ионов хрома до свободного металла, устраняется. Кроме того, на тормозящее действие прикатодной пленки оказывает большое влияние природа самого катода. В частности, на меди и серебре такие пленки в принципе не образуются. К сожалению, исследования с титаном, обладающим естественной плотной оксидной пленкой, не проводились.

Последние десятилетия в качестве интенсифицирующей добавки в растворах хромовой кислоты часто используют различные органические компоненты [10], являющиеся источником углерода в составе покрытия. В этом случае фактически происходит электроосаждение сплава «хром-углерод», кинетика и механизм которого остаются практически неисследованными. Сложность теоретических исследований влияния органических добавок на скорость восстановления хрома объясняется тем, что хромовая кислота разрушает подавляющее большинство органических соединений за счет своей сильной окислительной способности.

Автор [9] предложил два новых состава электролитов на основе соединений шестивалентного хрома с добавками галловой кислоты и метиленового синего. Для первого состава оптимальная температура проведения процесса  $45-55^\circ\text{C}$ , для второго –  $60-70^\circ\text{C}$ . Предложенные присадки позволяют получать качественные покрытия при более высоких плотностях тока.

Улучшение свойств покрытий объясняют [11] особым воздействием органических веществ на состав, структуру и свойства прикатодной пленки электролита, образующейся в ходе электролиза. Добавки окисляются хромовой кислотой, образуя металлоорганические соединения с ионами  $\text{Cr}^{6+}$  (при этом процесса полимеризации не происходит), и этим способствуют увеличению выхода хрома по току.

В литературе приводятся результаты многочисленных экспериментальных исследований, посвященных нанесению хромовых покрытий на железо, никелевые и медные сплавы. Про титан такая информация практически отсутствует. Хромирование титана позволяет улучшить его механические параметры – износостойкость и термостойкость. Нанесение любого гальванического покрытия на титан, а также сплавы на его основе сопровождается дополнительными трудностями, так как на поверхности металла всегда имеется оксидная пленка переменного состава  $\text{TiO}_x$ . Детальные исследования пленки показали [12], что состав пленки не однороден, выделяют как минимум две фазы: верхний слой образован фазой  $\text{TiO}$ , под которой находится более протяженная область с фазовым составом, близким к  $\text{TiO}_2$ . К особенностям этой сложной по составу пленки нужно отнести, во-первых, ее трудноудаляемость, во-вторых, способность легко восстанавливаться на воздухе и в различных растворах. Поэтому в работе была поставлена задача изучить электрохимическое поведение титановой детали (электрода) в модельных растворах шести- и трехвалентного хрома в режиме потенциодинамических исследований. Использованы две группы растворов электролитов хромирования – на основе солей трехвалентного хрома ( $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ) и хромового ангидрида  $\text{CrO}_3$  (табл. 1).

Таблица 1. Составы модельных электролитов хромирования

Table 1. Compositions of model electrolytes for chromium plating

Вещество	Раствор				
	1	2	3	4	5
	Концентрация, моль/л				
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	0,5	–	–	–	–
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$	–	–	0,8	–	–
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,186	0,2	0,15	–	–
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,5	0,5	0,46	–	–
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	–	–	0,21	–	–
$\text{NaCl}$	–	0,07	–	–	–
$\text{CrCl}_3$	–	0,5	–	–	–
$\text{H}_2\text{SO}_4$	–	–	–	0,025	0,04
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	–	–	–	–	0,11
$\text{CrO}_3$	–	–	–	2,5	4,0

Несмотря на многочисленные теоретические и экспериментальные исследования, до настоящего времени нет единой теории, позволяющей объяснить все особенности кинетики механизма процесса электрохимического восстановления хрома из растворов хромовой кислоты от +6 до 0. До сих пор остается открытым вопрос о том, как именно идет восстановление ионов хрома: через образование ионов с промежуточными степенями окисления или напрямую до свободного металла. Однако большинство исследователей сходится во мнении, что на поверхности электрода образуется плотная прикатодная пленка, состоящая из продуктов неполного восстановления ионов  $\text{Cr}^{6+}$ , затрудняющая процесс восстановления металла. Состав пленки динамично меняется во времени, ее состав и структура могут быть изменены воздействием активных анионов.

### Материалы и методы исследования

**Приготовление растворов электролитов и условия проведения процесса хромирования.** Объектами исследования явились рабочие электроды, изготовленные из сплава на основе титана (BT8), модельные электролиты (см. табл. 1), содержащие соли трехвалентного хрома ( $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ),  $\text{CrO}_3$ , анионы-активаторы и различные органические компоненты. Растворы готовились на основе дистиллированной воды и реактивов марки «х.ч.».

Электролиз проводили в стеклянных ячейках емкостью 0,1 л.

**Физико-химические свойства растворов электролитов.** В рамках данного исследования определялись следующие физико-химические свойства растворов модельных электролитов: плотность, вязкость и удельная электропроводность.

*Методика определения плотности растворов.* Для определения плотности использовали методику обратного гидростатического взвешивания. Суть метода заключается в определении потери в весе исследуемого тела, которую оно испытывает при погружении в жидкость. Эта потеря веса равна по закону Архимеда весу жидкости в объеме тела. В качестве образца (подвеса), погружаемого в исследуемые растворы, использовалась модель цилиндрической формы небольшого объема (около 0,5 см<sup>3</sup>). Образец был изготовлен из тефлона. Выбор материала определялся двумя параметрами. Во-первых, тефлон химически индифферентен к достаточно агрессивным кислото-содержащим электролитам, во-вторых, плотность материала незначительно отличается от определяемой (1,5-2,0 г/см<sup>3</sup>).

Расчет плотности раствора электролита  $d$  проводили по формуле

$$d = \frac{(m_0 - m_2)}{(m_0 - m_1)}, \quad (1)$$

где  $m_0$  – масса сухого образца, г;  $m_1$  – масса образца в дистиллированной воде (плотность воды приблизи-



тельно  $1 \text{ г/см}^3$ ),  $g$ ;  $m_2$  – масса образца в исследуемом электролите,  $g$ .

*Методика определения вязкости растворов.* Вязкость растворов определяли на приборе «Вискозиметр капиллярный стеклянный ВПЖ-3». Вискозиметры ВПЖ-3 предназначены для измерения вязкости прозрачных жидкостей в положительном интервале температур. Капиллярный вискозиметр работает по хронометрическому принципу. Как правило, вискозиметр представляет собой один или несколько соединенных капилляров с воронкой или узкой трубкой. Процесс измерения вязкости заключается в определении времени истечения жидкости из измерительного резервуара, с учётом перепада давления на концах капилляров (в случае определения кинематической вязкости – влияние силы притяжения земли). Диаметр капилляра 0,56 мм. Номинальное значение постоянной вискозиметра  $K = 0,04637 \text{ мм}^2/\text{с}^2$ .

Исследование производят в следующем порядке. Открываем стеклянный кран и через насадку, с помощью насоса Комовского, засасываем исследуемый раствор из химического стаканчика до заполнения насадки примерно наполовину. Затем закрываем кран. После выдерживаем прибор при заданной температуре ( $25^\circ\text{C}$ ), отделяем от вискозиметра насадку, стаканчик и измеряем время истечения жидкости между отметками  $M_1$ – $M_2$ .

Вязкость жидкости  $\eta$ ,  $\text{мПа}\cdot\text{с}$ , определяется по формуле

$$\eta = K \cdot t \cdot d, \quad (2)$$

где  $K$  – константа вискозиметра,  $\text{мм}^2/\text{с}^2$ ;  $t$  – время истечения жидкости,  $\text{с}$ ;  $d$  – плотность жидкости,  $\text{г/см}^3$ .

*Методика определения удельной электропроводности растворов.* В данном исследовании устанавливалась зависимость удельной электропроводности растворов электролитов от их состава и температуры. В качестве измерительного оборудования использовали анализатор жидкости кондуктометрический лабораторный «Мультигест КСЛ-111» в комплекте с первичным преобразователем.

**Электрохимические свойства растворов электролитов.** Основной метод изучения механизма электроосаждения металлов – установление характера зависимости скорости электрохимической реакции от потенциала электрода.

Электрохимические исследования проводили на универсальном потенциостате-гальваностате ИРС-PRO P-40X с помощью методов вольтамперометрии.

Элементарная ячейка для проведения электрохимических исследований состоит из стеклянной емкости (в нашем случае это химический стаканчик объемом 100 мл) с раствором электролита и системы электродов, присоединённых к источнику тока. Мы использовали трехэлектродную систему, состоящую из рабочего (исследуемого), вспомогательного электрода и электрода сравнения. Электроды погружают в раствор электролита, на них с помощью внешнего

источника подают поляризующее напряжение, равномерно меняющееся с заданной скоростью.

Для проверки работоспособности электрохимической ячейки были выполнены тестовые эксперименты с никелевым рабочим электродом в 0,05 М растворах гексацианоферратов (II, III) калия. Полученные результаты соответствуют известным литературным данным других исследований [10], что говорит о применимости использованной методики.

В работе были использованы два вольтамперометрических метода – прямая и циклическая вольтамперометрия. Прямая вольтамперометрия основана на фиксации тока при линейной развертке потенциала, подаваемого на стационарный рабочий электрод. Этот метод позволяет рассмотреть отдельно процессы окисления и восстановления. В циклических исследованиях фиксировалась зависимость протекающего через электрохимическую систему тока от времени. Параметры изменения напряжения (скорость изменения, пределы) задавались изначально. Верное определение диапазона изменения потенциала чрезвычайно важно: необходимо «поймать» нужные пики и отсеять пики, отвечающие за протекание побочных процессов, например пики, отвечающие электрохимическому окислению-восстановлению воды. Потенциал меняется циклично, плавно чередуя анодные и катодные области.

### Результаты исследований

Учитывая, что структура и физико-химические свойства раствора электролита определяются свойствами его компонентов и продуктов их взаимодействия, была проведена сравнительная оценка таких характеристик растворов, как плотность и электропроводность.

**Плотность электролитов хромирования.** Для растворов плотность служит количественным отражением степени заполнения веществом полного объема системы. Это величина определяется между ионами, находящимися в растворе и молекулами растворителя: чем сильнее, напряженнее связи, тем плотнее «упаковка» и меньше плотность. Измерения плотности проводились при температуре  $25^\circ\text{C}$ . Исследовались две группы растворов: на основе соединений  $\text{Cr}^{3+}$  (модельные растворы 1-3) и соединений  $\text{Cr}^{6+}$  (модельные растворы 4 и 5). Результаты измерений приведены в **табл. 2**.

Первая группа растворов показывает значительно более низкие значения плотности. Сложный состав многокомпонентных электролитов хромирования существенно затрудняет проведение анализа явлений, протекающих в процессе электролиза. В зависимости от концентрации хромовой кислоты в растворе возникает ряд промежуточных динамических структур, в которых ионы хрома проявляют переменную валентность, образуются кислотные остатки ди-, три-, тетра- и других полихроматов [13]. Обычно в растворе обнаруживается смесь хроматов различной степени полимеризации [14]. За счет образования целого комплекса

полимерных структур вязкость и плотность растворов электролитов возрастает. Введение в раствор электролита сульфат-ионов приводит к смещению равновесия процесса полимеризации в сторону образования более устойчивых в этих условиях хромат-анионов.

**Вязкость электролитов хромирования.** Вязкость жидкости – это ее способность оказывать сопротивление перемещению одних частиц относительно других, то есть противостоять касательным усилиям в потоке. С точки зрения физики динамическая вязкость обозначает потерю давления за единицу времени. Согласно закону Стокса, величина вязкости обратно пропорциональна подвижности ионов в растворе, что, в свою очередь, определяет общую электропроводность системы. В работе были определены значения динамической вязкости растворов электролитов различного состава. Результаты представлены в **табл. 2**.

Таблица 2. Плотность и вязкость модельных растворов  
Table 2. Density and viscosity of model solutions

Номер раствора	1	2	3	4	5
$d$ , г/мл	1,051	1,070	1,024	1,270	1,144
$\eta$ , мПа·с	1,013	1,165	0,907	1,686	1,371

**Электропроводность электролитов хромирования.** Для технологического процесса существенное значение имеет удельная электропроводность раствора. От величины падения напряжения в электролите зависит расход электроэнергии ванны. Основные факторы, влияющие на электропроводимость, – состав электролита и его температура. Результаты эксперимента представлены на **рис. 1**.

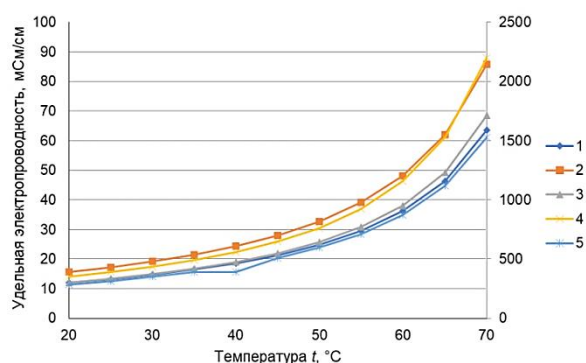


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности модельных электролитов хромирования от температуры: 1-3 – электролиты на основе соединений трёхвалентного хрома; 4, 5 – электролиты на основе соединений шестивалентного хрома

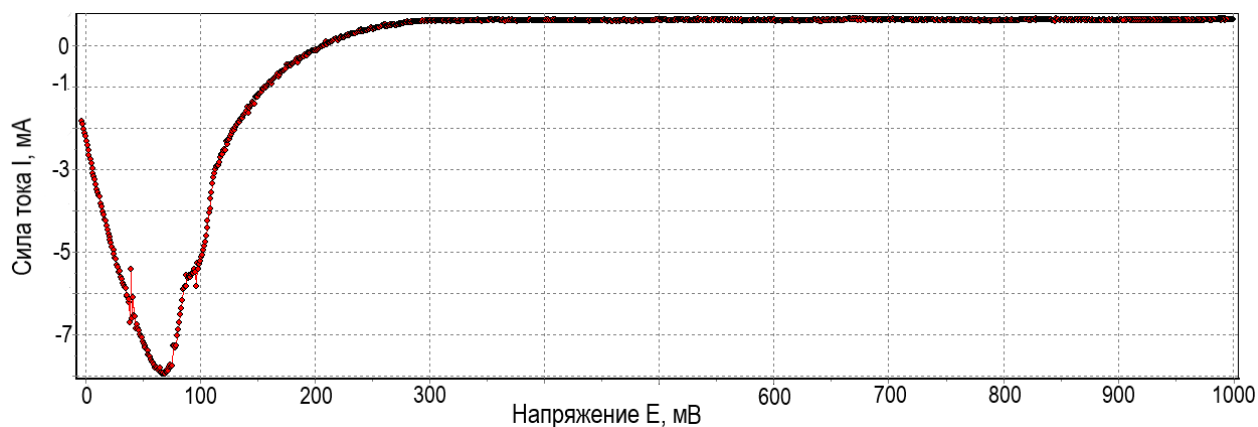
Fig. 1. Temperature dependence of specific conductivity of model electrolytes for chromium plating: 1-3 are electrolytes based on trivalent chromium compounds; 4, 5 are electrolytes based on hexavalent chromium compounds

Растворы, приготовленные на основе хромового ангидрида (**линии 4, 5**), демонстрируют значительно более высокие значения измеряемого параметра. Электропроводность растворов электролитов при повышении температуры ожидаемо увеличивается, что объясняется увеличением подвижности ионов за счет понижения вязкости раствора и уменьшения степени их сольватации. При этом характер изменения электропроводности в первой (**линии 1-3**) и второй (**линии 4, 5**) группах электролитов с ростом температуры сходный: при повышении температуры с 20 до 50°C удельная электропроводность возрастает в 2-2,1 раза, а в интервале температур 50-70°C возрастает в 2,6-2,9 раза.

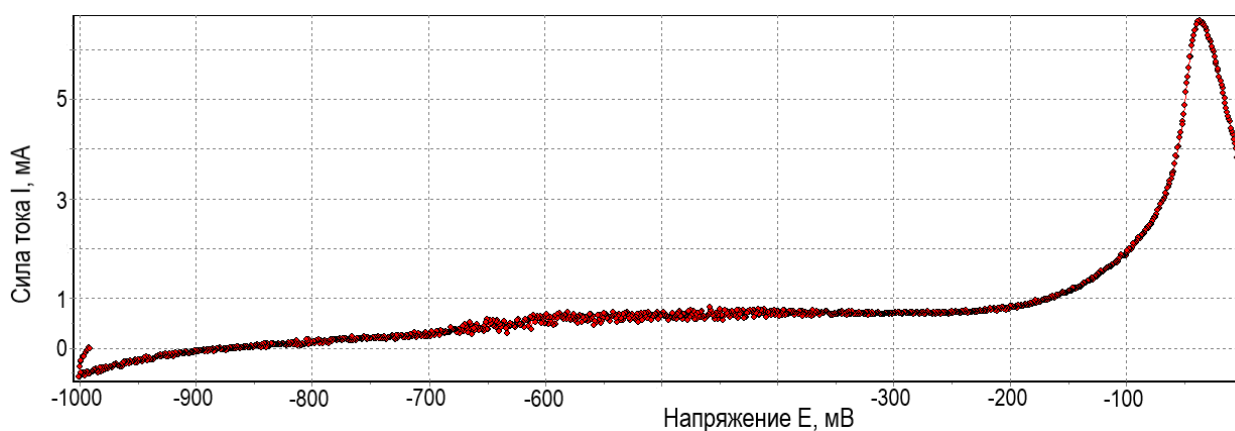
Анализ представленных выше результатов физико-химических исследований растворов электролитов хромирования позволяет дать косвенную информацию о структурных изменениях в растворах и оценить их качественные и количественные характеристики. Растворы на основе солей трехвалентного хрома позволяют получить экологически чистое покрытие, поскольку в электролитах не используются соли токсичного шестивалентного хрома, а сама технология относится к экологически чистой и не наносит вреда окружающей среде. В результате чего достигается низкая себестоимость очистки сточных промышленных вод от хрома. Растворы на основе хромового ангидрида не столь безукоризненны в экологическом плане, однако данная группа растворов обладает хорошими дисперсионными свойствами, позволяет достигать высокой катодной плотности тока, предоставляет возможность проводить процесс хромирования при более низкой температуре.

**Электрохимические исследования.** Классические закономерности катодного процесса, характерные для других электрохимических систем (форма ветвей, пики поляризационной кривой, их количество), совершенно меняются в случае с электролитами хромирования. Помимо этого, исследователи отмечают значительное торможение электрохимического процесса через короткий промежуток времени после включения. Причиной этого полагают образование на поверхности катода практически сразу после включения тока пленки продуктов неполного восстановления хромат-ионов. При выключении тока пленка растворяется и после повторного включения наблюдается снова скачок плотности тока и затем резкое ее снижение.

Для выявления особенностей катодного восстановления металла из водного раствора электролита были изучены поляризационные характеристики. Результаты электрохимических испытаний в виде линий прямых и циклических вольтамперограмм (ЦВА) для титанового электрода и опытных растворов представлены на **рис. 2, 3**. Для «привязки» пиков катодного восстановления к конкретным электрохимическим процессам растворы готовились и анализировались с постепенным усложнением состава.



а



б

Рис. 2. Прямые вольтамперограммы раствора электролита №1 (скорость развертки потенциала 10 мВ/с, рабочий электрод – титан, температура электролита 25°C): а – анодная ветвь; б – катодная ветвь  
 Fig. 2. Direct voltammograms of electrolyte solution No.1 (potential sweep rate is 10 mV/s, working electrode is titanium, and electrolyte temperature is 25 °C): a is an anodic branch, б is a cathodic branch

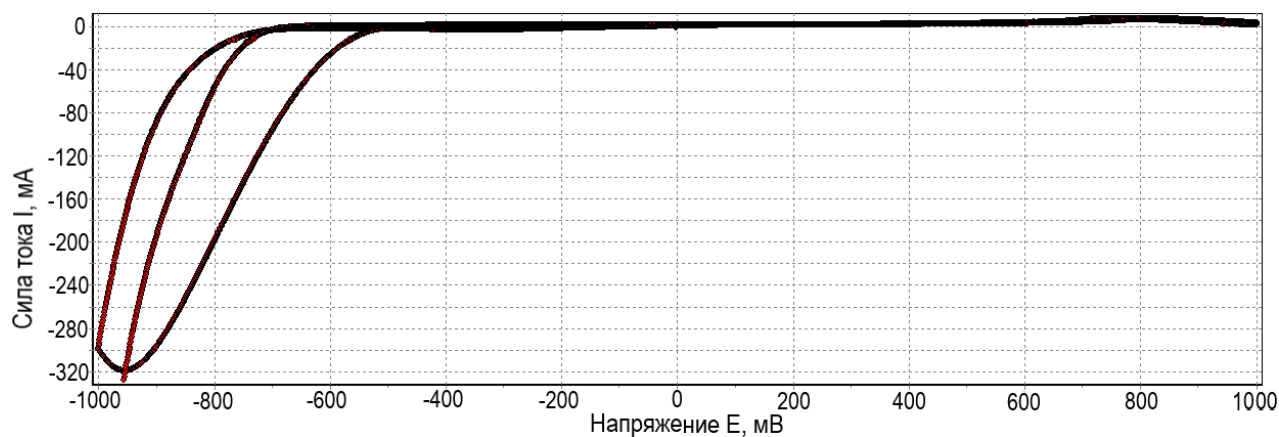


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма в растворе электролита №5 (скорость развертки потенциала 10 мВ/с, 10 циклов, рабочий электрод – титан, температура электролита 25°C)  
 Fig. 3. The cyclic voltammogram in electrolyte solution No. 5 (potential sweep rate is 10 mV/s, 10 cycles, working electrode is titanium, and electrolyte temperature is 25°C)

Электрохимические исследования проводили на универсальном потенциостате-гальваностате PC-PRO P-40X с помощью метода вольтамперометрии. Потенциалы регистрировали относительно хлорсеребряного электрода сравнения ЭСр-10101 4,2 М, находящегося при той же температуре, что и рабочий электрод. Для повышения «укрываемости» титана проводилась предварительная активирующая подготовка поверхности электрода. Подготовка рабочих электродов заключалась в шлифовке и травлении поверхности пластины. Травление титана проводилось в концентрированной азотной кислоте (65%) при температуре 20-25°C в течение 40 мин.

Измерения проводились при температуре (20 ± 5)°С, расстояния между электродами не более 2 см, скорость развертки 10-500 мВ/с, количество циклов – 10. Объем электролита на единицу поверхности составил 0,4 л/дм<sup>2</sup>. Поляризационные кривые, снятые в указанных режимах, характеризуют скорость суммарного процесса и отражают совокупность всех протекающих на электроде реакций.

Для отработки методики исследования предварительно была проведена серия измерений с рабочими электродами из углеродистой стали (У8) и никеля в модельных растворах электролитов – в растворе сульфата хрома Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и растворе тетрахромата калия K<sub>2</sub>Cr<sub>4</sub>O<sub>13</sub> с концентрацией 0,25 моль/л. В качестве электрода сравнения был выбран насыщенный хлорсеребряный электрод (+0,220 В относительно потенциала стандартного водородного электрода) [15].

Для растворов на основе трехвалентного хрома сняты прямые вольтамперограммы при поляризации титанового электрода в анодную (от 0 до 1 В) и катодную (от 0 до –1 В) сторону. Результаты представлены на рис. 3. Оказалось, что в исследованном диапазоне потенциалов химических процессов, связанных с изменением степени окисления трехвалентного хрома, на титановом электроде не наблюдается. Небольшие по величине токи вблизи от начала развертки вероятно связаны с формированием двойного электрического слоя на поверхности электрода. Экспериментальные данные показывают, что кривые, характеризующие зависимость скорости восстановления ионов водорода от потенциала электрода, практически не зависят от присутствия активного аниона (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) в электролите. Сформировавшаяся катодная пленка, состоящая из гидратированных продуктов частичного восстановления ионов Cr<sup>+6</sup>, создает дополнительное сопротивление на поверхности катода. Это приводит к росту потенциала до значений, при которых уже возможно восстановление хрома до металла.

Для растворов на основе шестивалентного хрома были сняты циклические вольтамперограммы в том же диапазоне изменения потенциала (от -1 до +1 В). Результаты приведены на рис. 3. При малых концентрация ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (как это и соответствует литературным сведениям [16]) шестивалентный хром не восстанавливается, а увеличение катодного тока при потенциалах -0,6 – -0,7 В соответствуют выделению водорода.

Таким образом, для выделения хрома на титановом электроде необходимо исследовать более отрицательные области потенциалов.

### Заключение

По результатам литературного обзора установлено, что для процессов электрохимического осаждения хромовых покрытий применяется большое количество электролитов на основе соединений трех- и шестивалентного хрома с различными типами неорганических и органических добавок. Однако сведения об электролитах для осаждения хрома на титане не обнаружены.

Предложены две группы базовых составов электролитов на основе соединений трехвалентного и шестивалентного хрома как возможных электролитов для электрохимического осаждения хрома на титане. Экспериментально определены величины плотности, вязкости, удельной электропроводности предложенных растворов.

Выполнены вольтамперометрические исследования электрохимических процессов на титановом электроде в опытных электролитах. Установлено, что в изученных пределах изменения потенциалов титанового электрода процессы изменения валентного состояния хрома встречают существенные затруднения. Для обеспечения осаждения хрома на титане требуются более существенные отрицательные потенциалы электрода.

### Список источников

1. Шлугер М.А. Гальванические покрытия в машиностроении. М.: Машиностроение, 1985. 240 с.
2. Покровская Г.А. Теория и практика хромирования. К.: КРДЭНТП, 1974. 103 с.
3. О взаимосвязи поляризационных характеристик и свойств фазовых пленок при хромировании во фторидсодержащем электролите / Невский О.И., Ратников С.В., Котов В.Л., Балмасов А.В. // Химия и химическая технология. 2007. Т. 50. Вып. 2. С. 45-47.
4. Молчанов В.Ф. Хромирование в саморегулирующихся электролитах. К.: Техника, 1972. 82 с.
5. Черкез М.Б., Богорад Л.Я. Хромирование. Л.: Машиностроение, 1978. 100 с.
6. Вейнер Р. Гальваническое хромирование / пер. с нем. И.Д. Груева и Е.В. Пласкеева. М.: Машиностроение, 1964. 152 с.
7. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 2002. 352 с.
8. Окулов В.В. Экологические, технологические и экономические аспекты замены шестивалентных растворов хроматирования (пассивирования) // Гальванотехника и обработка поверхности. 2005. Т. 13. №2. С. 35-41.
9. Фомичев В.Т. Электроосаждение хрома из электролитов, содержащих органические добавки: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Новочеркасск: НГТУ, 1994. 34 с.



10. Фиошин М.Я., Томилов А.П. Некоторые проблемы современной электрохимии органических соединений (обзор) // Электрохимия. 1983. Т. 19. Вып. 1. С. 3-21.
11. Дасоян М.А., Пальмская И.Я. Оборудование цехов электрохимических покрытий. Л.: Машиностроение, 1979. 287 с.
12. Формирование оксидных пленок титана на поверхности пористого карбида кремния / Бачериков Ю.Ю., Дмитрук Н.Л., Конакова Р.В., Кондратенко О.С., Миленин В.В., Охрименко О.Б., Капитанчук Л.М., Светличный А.М., Московченко Н.Н. // Журнал технической физики. 2008. Т. 78. Вып. 9. С. 130-133.
13. Yunghans M. // Wasser, Luft und Boden. 1994, vol. 41, no. 3, p. 34.
14. Фаличева А.И., Бурдыкина Р.И. О механизме катодных процессов при хромировании из хроматных электролитов // Защита металлов. 1995. Т. 31. №2. С. 209-214.
15. Груба О.Н., Ардашев Д.В. Особенности электрохимического поведения металлических электродов в модельных растворах хромирования // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2022. Т. 20. №3. С. 130-140.
16. Катодный процесс во время хромирования. Режим доступа: [<https://www.metalcutting.ru/content/katodnyy-process-vo-vremya-hromirovaniya>] (дата обращения 19.06.2023)
6. Weiner R. *Galvanicheskoe khromirovanie* [Galvanic chromium plating]. Moscow: Mashinostroenie, 1964, 152 p. (In Russ.)
7. Vinogradov S.S. *Ekologicheski bezopasnoe galvanicheskoe proizvodstvo* [Environmentally friendly electroplating]. Moscow: Globus, 2002, 352 p. (In Russ.)
8. Okulov V.V. Ecological, technological and economic aspects of replacing hexavalent solutions of chromating (passivation). *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Electroplating and Surface Treatment]. 2005;13(2):35-41. (In Russ.)
9. Fomichev V.T. *Elektroosazhdenie khroma iz elektrolitov, soderzhashchikh organicheskie dobavki: avtoreferat dis. ... doktora tekhnicheskikh nauk* [Electrodeposition of chromium from electrolytes containing organic additives: abstract of the thesis]. Novocherkassk: Novocherkassk State Technical University, 1994, 34 p.
10. Fioshin M.Ya., Tomilov A.P. Some issues of modern electrochemistry of organic compounds (review). *Elektrokhimiya* [Electrochemistry]. 1983;19(1):3-21. (In Russ.)
11. Dasoyan M.A., Palmskaya I.Ya. *Oborudovanie tsekhov elektrokhimicheskikh pokrytiy* [Equipment for electrochemical coating shops]. Leningrad: Mashinostroenie, 1979, 287 p. (In Russ.)
12. Bacherikov Yu.Yu., Dmitruk N.L., Konakova R.V., Kondratenko O.S., Milenin V.V., Okhrimenko O.B., Kapitanchuk L.M., Svetlichny A.M., Moskovchenko N.N. Formation of titanium oxide films on the surface of porous silicon carbide. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Journal of Technical Physics]. 2008;78(9):130-133. (In Russ.)
13. Yunghans M. Wasser, Luft und Boden. 1994;41(3):34.
14. Falicheva A.I., Burdykina R.I. On the mechanism of cathodic processes during chromium plating from chromate electrolytes. *Zashchita metallov* [Protection of Metals]. 1995;31(2):209-214. (In Russ.)
15. Gruba O.N., Ardashev D.V. Features of the electrochemical behavior of metal electrodes in model solutions of chromium plating. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosov* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2022;20(3):130-140. (In Russ.)
16. A cathodic process during chromium plating. Available at: <https://www.metalcutting.ru/content/katodnyy-process-vo-vremya-hromirovaniya>. (Accessed on June 19, 2023)

#### References

1. Shluger M.A. *Galvanicheskie pokrytiya v mashinostroenii* [Galvanic coatings in mechanical engineering]. Moscow: Mashinostroenie, 1985, 204 p. (In Russ.)
2. Pokrovskaya G.A. *Teoriya i praktika khromirovaniya* [Theory and practice of chromium plating]. Kyiv: KRDENTP, 1974, 103 p. (In Russ.)
3. Nevsky O.I., Ratnikov S.V., Kotov V.L., Balmasov A.V. On the relationship between polarization characteristics and properties of phase films during chromium plating in a fluoride-containing electrolyte. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Chemistry and Chemical Technology]. 2007;50(2):45-47. (In Russ.)
4. Molchanov V.F. *Khromirovanie v samoreguliruyushchikhsya elektrolitakh* [Chromium plating in self-regulating electrolytes]. Kyiv: Tekhnika, 1972, 82 p. (In Russ.)
5. Cherkez M.B., Bogorad L.Ya. *Khromirovanie* [Chromium plating]. Leningrad: Mashinostroenie, 1978, 100 p. (In Russ.)

Поступила 28.06.2023; принята к публикации 15.09.2023; опубликована 25.12.2023  
Submitted 28/06/2023; revised 15/09/2023; published 25/12/2023

**Груба Оксана Николаевна** – кандидат химических наук, доцент,  
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия.  
Email: grubaon@susu.ru. ORCID 0000-0003-4038-3766

**Ардашев Дмитрий Валерьевич** – доктор технических наук, доцент,  
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия.  
Email: ardashevdv@susu.ru. ORCID 0000-0002-8134-2525

**Дегтярева-Кашутина Анастасия Сергеевна** – старший преподаватель,  
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия.  
Email: degtiareva-kashutinaas@susu.ru. ORCID 0000-0003-1781-0395

**Oksana N. Gruba** – PhD (Chemistry), Associate Professor,  
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia.  
Email: grubaon@susu.ru. ORCID 0000-0003-4038-3766

**Dmitry V. Ardashev** – DrSc (Eng.), Associate Professor,  
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia.  
Email: ardashevdy@susu.ru. ORCID 0000-0002-8134-2525

**Anastasia S. Degtyareva-Kashutina** – Senior Lecturer,  
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia.  
Email: degtiareva-kashutinaas@susu.ru. ORCID 0000-0003-1781-0395