

УДК 669.268.7

## ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ХРОМОВИХ ПОКРИВІВ ЗІ СУЛЬФАТНО-КАРБАМІДНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВІ СПОЛУК Cr(III)

В. О. ГОРДІЄНКО<sup>1</sup>, В. С. ПРОЦЕНКО<sup>1</sup>, С. Ч. КВОН<sup>2</sup>, Ч.-Й. ЛІ<sup>2</sup>,  
Ф. Й. ДАНИЛОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет", Дніпропетровськ;

<sup>2</sup> Корейський інститут матеріалознавства, Чанвон, Південна Корея

Запропоновано електроліт на основі сульфату хрому (1 mol/l Cr(III)), що містить одночасно мурашину кислоту та карбамід (сечовину) і дає можливість осаджувати Cr-покриви завтовшки кілька десятків мікрометрів. Показано, що вихід за струмом, а також швидкість осадження зростають з підвищенням густини струму, рН і зниженням температури. Підібрано оптимальні умови електролізу, за яких вдається отримувати високоякісні блискучі хромові осади, при цьому швидкість осадження металу 0,5÷1,5  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Встановлено, що найоптимальніша концентрація і мурашиної кислоти, і карбаміду 0,5 mol/l. Показана необхідність використання певних поверхнево-активних речовин для запобігання утворення пітингу на поверхні осаду. Виявлено, що мікротвердість Cr-осадів сягає найвищих значень (950...980  $\text{kg}/\text{mm}^2$ ) за густини струму 30...35  $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$  і знижується зі зростанням температури і рН. Електроліз виконували, застосовуючи титан-діоксидноманганові аноди, тому немає потреби розподіляти катодний та анодний простори.

**Ключові слова:** *тривалентний хром, електроосадження твердого хрому, мурашина кислота, карбамід, мікротвердість.*

Електроосадження хромових покривів відіграє важливу роль у сучасній промисловості, оскільки хромові гальваноосади забезпечують корозійну тривкість та зносотривкість, високу мікротвердість, гарний зовнішній вигляд поверхонь. Сьогодні тверді хромові покриви (з товщиною від декількох десятків до декількох сотень мікрометрів) отримують з вельми токсичних та шкідливих для довкілля розчинів шестивалентного хрому (хромовоокислі електроліти). Розробка новітніх технологій осадження хрому з екологічно безпечних розчинів сполук тривалентного хрому – актуальна задача сучасної електрохімії.

Однак осадження високоякісних товстошарових хромових покривів з розчинів солей Cr(III) є надзвичайно складна проблема. Основною причиною неможливості осадження товстошарових покривів з "тривалентних" електролітів є невпинне зниження швидкості осадження металу у часі [1–4]. Зараз з'явилися повідомлення про те, що цьому ефекту можна запобігти, використовуючи карбамідно-форміатні електроліти на основі сполук тривалентного хрому [1, 5–7].

Нижче досліджено вплив складу електроліту та режимів електролізу на вихід за струмом, швидкість осадження хрому та деякі властивості покривів зі сульфатних електролітів Cr(III), що містять карбамід (сечовину) та мурашину кислоту.

**Методика експерименту.** Для електроосадження використовували знежирені та декаповані зразки з мідної фольги та листової сталі (Ст3) у термостатованій скляній комірці без розділу електродних просторів. Застосовували малозношувані

титан-діоксидноманганові аноди (ТДМА) [8]. Гальваностатичний режим електролізу підтримували за допомогою джерела струму Б5-47. Тефлонові касети забезпечували рівномірний розподіл струму по поверхні катода. Швидкість осадження та вихід за струмом визначали для сумарної триелектродної реакції осадження хрому на основі даних про доважки катодів у комірці хромування та послідовно з'єднаному мідному кулонометрі. Зовнішній вигляд покривів оцінювали візуально, а також за допомогою мікроскопа МБС-9. Мікротвердість хромових осадів визначали приладом ПМТ-3 (навантаження 100 g, товщина осадів 20  $\mu\text{m}$ ).

**Результати та обговорення.** Показано, що для отримання високоякісних блискучих осадів хрому електроліт повинен, крім сульфату хрому (джерело іонів Cr(III)), мурашиної кислоти, карбаміду, обов'язково містити ще сульфат алюмінію та борну кислоту (як буферні добавки), а також спеціальну поверхнево-активну речовину (ПАР) (змочувач). За відсутності в електроліті  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  або  $\text{H}_3\text{BO}_3$  осаджуються тьмяні шершаві покриви. Якщо електроліз виконують з розчину без ПАР, то на поверхні осаду проявляється пітинг. За концентрації у розчині близько 0,05...0,1 g/l органічних детергентів можна повністю запобігти утворенню пітингів на поверхні. Зауважимо, що всі ці добавки є аніонні ПАР, що містять атоми сульфуру. Встановлено (рис. 1), що ПАР, як правило, знижують вихід за струмом реакції електроосадження хрому, значення якого залежить від природи домішки. Очевидно, що перевагу слід надати тим змочувачам, за яких вдається осаджувати покриви за найбільших значень виходу за струмом хрому (додатки АД-1 і АД-2).

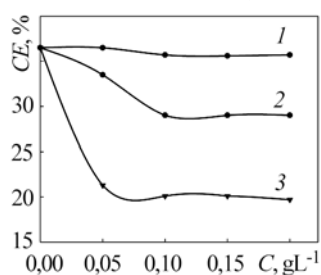


Рис. 1. Fig. 1.

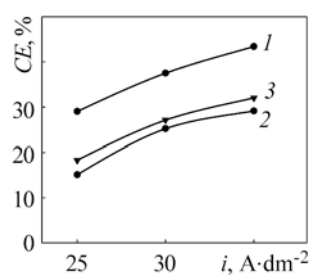


Рис. 2. Fig. 2.

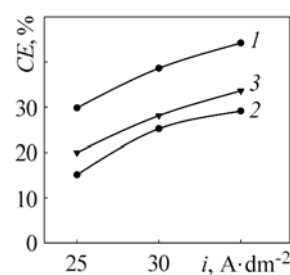


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 1. Залежність виходу за струмом реакції осадження хрому від концентрацій ПАР АД-1 (1), АД-2 (2) і АД-3 (3). Тривалість осадження 15 min; pH 1,5; 35°C; густина струму 35  $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ .

Fig. 1. Dependences of current efficiency of chromium electrodeposition reaction on the concentration of wetting agent additive AD-1 (1); AD-2 (2); AD-3 (3). Deposition time is 15 min; pH 1.5; 35°C; current density 35  $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ .

Рис. 2. Залежність виходу за струмом реакції електроосадження хрому від густини струму за різної концентрації мурашиної кислоти (M): 0,3 (1); 0,5 (2); 0,7 (3) (стала концентрація  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  0,5 M). Тривалість осадження 15 min; pH 1,5; 35°C.

Fig. 2. Dependence of current efficiency of chromium electrodeposition reaction on current density at different formic acid concentration (M): 0.3 (1); 0.5 (2); 0.7 (3) (invariable concentration of  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  is 0.5 M). Deposition time 15 min; pH 1.5; 35°C.

Рис. 3. Залежність виходу за струмом реакції електроосадження хрому від густини струму за різної концентрації карбаміду (M): 0,3 (1); 0,5 (2); 0,7 (3) (стала концентрація  $\text{HCOOH}$  0,5 M). Тривалість осадження 15 min; pH 1,5; 35°C.

Fig. 3. Dependence of current efficiency of chromium electrodeposition reaction on current density at different carbamide concentration (M): 0.3 (1); 0.5 (2); 0.7 (3) (invariable concentration of  $\text{HCOOH}$  is 0.5 M). Deposition time 15 min; pH 1.5; 35°C.

Вихід за струмом реакції електроосадження хрому і зовнішній вигляд покриттів залежать від концентрації мурашиної кислоти і карбаміду в електроліті. Якщо в електроліті підтримувати сталу концентрацію карбаміду, а вміст мурашиної кислоти варіювати від 0,3 до 0,7 М, то вихід за струмом змінюється екстремально, причому мінімальному його значенню відповідає концентрація НСООН, рівна 0,5 М (рис. 2). Слід відзначити, що за невеликого вмісту мурашиної кислоти (0,3 mol/l) покриття легко відшаровуються від основи. За вищої концентрації НСООН ( $\geq 0,5$  mol/l) хромові осадки рівномірні, блискучі, добре зчеплені з підкладкою. Якщо ж в електроліті хромування підтримувати сталу концентрацію мурашиної кислоти, а змінювати вміст карбаміду, то отримувана залежність аналогічна: вихід за струмом мінімальний за деякої проміжної концентрації  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (0,5 М), а зі зниженням або підвищенням концентрації карбаміду вихід за струмом зростає (рис. 3). Зауважимо, що за не дуже високого вмісту карбаміду (0,3 М) осаджуються блискучі, але дуже напружені осадки (ім притаманні напруження розтягу) з великою кількістю тріщин на поверхні, а от за концентрації 0,7 М  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  покриття втрачають блиск. Отже, оптимальними концентраціями як мурашиної кислоти, так і карбаміду в електроліті є 0,5 mol/l. Підкреслимо також, що за повної відсутності в електроліті мурашиної кислоти або карбаміду отримати високоякісні блискучі осадки неможливо.

Таким чином, найкращі осадки утворюються за певного “оптимального” співвідношення концентрацій карбаміду та мурашиної кислоти у розчині, що узгоджується з припущенням [1] про формування в таких електролітах комплексного іона  $[\text{Cr}(\text{carbamid})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3+}$ , де ліганд (carbamid) є продукт хімічної взаємодії  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  та НСООН. Цей комплекс перешкоджає формуванню в приелектродному шарі малорозчинних олігомерних частинок, що забезпечує осадження високоякісних хромових покриттів [1]. Очевидно, що утворення найбільшої кількості вищезгаданих комплексів слід чекати за певного оптимального співвідношення концентрацій  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  і НСООН.

Встановлено, що вихід за струмом і, відповідно, швидкість електроосадження хрому підвищуються з ростом значення рН електроліту. Однак при  $\text{pH} > 1,5$  осаджуються темні неблискучі смугасті осадки, що погано зчеплені з основою. Тому для осадження доброякісних покриттів з достатньо високим виходом за струмом значення рН електроліту слід підтримувати на рівні не більше 1,5. Як впливає з отриманих даних (див. таблицю), з підвищенням катодної густини струму та зниженням температури вихід за струмом зростає.

#### Вплив густини струму та температури електроліту на вихід за струмом хрому

Температура, °С	Вихід за струмом реакції осадження хрому, %		
	за густини струму		
	25 A·dm <sup>-2</sup>	30 A·dm <sup>-2</sup>	35 A·dm <sup>-2</sup>
30	29,6	40,6	41,9
35	17,5	27,3	33,5
40	13,9	17,4	24,7

**Примітка:** тривалість осадження 15 min; рН 1,5.

Зауважимо, що зі зростанням катодної густини струму до 40 A·dm<sup>-2</sup> погіршується зовнішній вигляд осадків. З підвищенням температури покриття стають блискучішими та рівномірнішими (хоча при цьому знижується швидкість електроосадження). З огляду на ці факти вважаємо, що найоптимальніші умови для електролізу за густини струму близько 30...35 A·dm<sup>-2</sup> і температури приблизно 35°C.

Слід зауважити, що вихід за струмом і швидкість реакції електроосадження в електроліті запропонованого складу практично не зменшуються у часі (рис. 4). Тому можна отримати товстошарові (20...30  $\mu\text{m}$  та більше) покриття хромом за швидкості процесу до 1...1,5  $\mu\text{m}/\text{min}$ .

Використовуючи метод малокутового рентгенівського розсіювання (SAXS), встановили, що отримувані покриття мають нанокристалічну структуру. Однією з найважливіших властивостей хромових гальванопокривів є їхня мікротвердість. Мікротвердість досліджуваних хромових осадів екстремально залежить від катодної густини струму, причому найбільших значень вона досягає в інтервалі 30...35  $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$  (рис. 5). Вводячи до складу електроліту органічні ПАР, прагнуть дещо підвищити мікротвердість при  $i < 35 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  і, навпаки, знизити її, якщо  $i \geq 35 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ . Мікротвердість істотно падає з підвищенням температури до 40°C, а зі зростанням рН електроліту не так інтенсивно (рис. 6).

Таким чином, максимальні значення мікротвердості досягаються за тих параметрів електролізу, які визначені як оптимальні для найбільшої швидкості осадження та найкращого зовнішнього вигляду хромових покриттів.

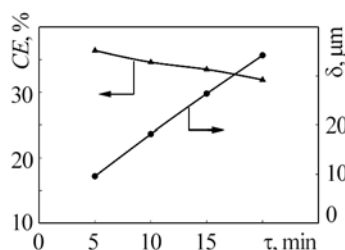


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Залежність виходу за струмом реакції осадження хрому та товщини осадів від тривалості електролізу. Температура 35°C; густина струму 35  $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ; рН 1,5.

Fig. 4. Dependence of current efficiency and thickness of deposits on deposition time. Temperature 35°C; current density 35  $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ; pH 1.5.

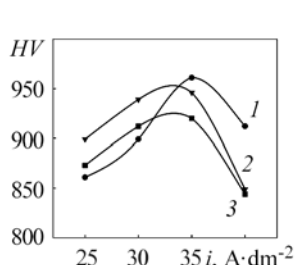


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Залежність мікротвердості Cr-покривів від густини струму: 1 – без ПАР; 2 – 0,1 г/л АД-2; 3 – 0,1 г/л АД-1; рН 1,5; 35°C.

Fig. 5. Dependence of microhardness of Cr-deposits on current density: 1 – without surfactants; 2 – 0.1 g/l AD-2; 3 – 0.1 g/l AD-1; pH 1.5; 35°C.

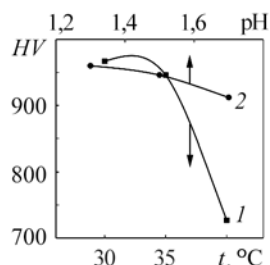


Рис. 6. Fig. 6.

Рис. 6. Залежність мікротвердості Cr-покривів від температури (1) та рН (2). Густина струму 35  $\text{A}/\text{dm}^2$ ; 0,1 г/л АД-2; 1 – рН 1,5; 2 – 35°C.

Fig. 6. Dependence of microhardness of Cr-deposits on bath temperature (1) and pH (2). Current density 35  $\text{A}/\text{dm}^2$ ; 0.1 g/l AD-2; 1 – pH 1.5; 2 – 35°C.

## ВИСНОВКИ

Для осадження високоякісних хромових осадів товщиною декілька десятків мікронів запропоновано електроліт на основі сульфату тривалентного хрому: 1 М Cr(III), 0,5 М HCOOH, 0,5 М CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 0,5 М H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 0,3 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,15 М Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O, 0,05...0,1 г/л органічної ПАР. Показано, що вихід за струмом і швидкість електроосадження хрому зростає з підвищенням катодної густини струму, температури та зниженням рН електроліту; встановлені оптимальні режими електролізу. Виявлено, що в електроліті запропонованого складу швидкість електроосадження практично не знижується під час електролізу і можна отримати товстошарові покриття (20...30  $\mu\text{m}$  і більше) зі швидкістю до 1...1,5  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Найбільша мікротвердість хромових покриттів досягається за катодних густин

струму близько  $30...35 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ . Підвищення рН і температури електроліту призводить до зниження мікротвердості хромових осадів.

**РЕЗЮМЕ.** Предложен электролит на основе сульфата хрома ( $1 \text{ mol/l Cr(III)}$ ), который содержит одновременно муравьиную кислоту и карбамид (мочевину) и позволяет осаждать Cr-покрытия с толщиной несколько десятков микрометров. Показано, что выход по току, а также скорость осаждения возрастают при увеличении плотности тока, рН и снижении температуры. Подобраны оптимальные условия электролиза, при которых удается получать высококачественные блестящие хромовые осадки, при этом скорость осаждения металла  $0,5\div 1,5 \text{ }\mu\text{m/min}$ . Установлено, что наиболее оптимальная концентрация как муравьиной кислоты, так и карбамида  $0,5 \text{ mol/l}$ . Показана необходимость использования определённых поверхностно-активных веществ для предотвращения образования питтинга на поверхности осадка. Обнаружено, что микротвердость Cr-осадков достигает наибольших значений ( $950...980 \text{ kg/mm}^2$ ) при плотности тока  $30...35 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ . Выявлено, что микротвердость осадков снижается при возрастании температуры и рН. Электролиз проводили, используя титан-диоксидмарганцевые аноды; следовательно, нет необходимости разделять катодное и анодное пространство.

**SUMMARY.** The electrolyte on the base of chromium sulfate ( $1 \text{ mol/l Cr(III)}$ ) containing both formic acid and carbamide (urea) for electrodeposition of Cr-coatings with thickness of several tens micrometers was proposed. The current efficiency as well as deposition rate were shown to increase with the increasing current density, pH and decreasing temperature. The optimal electrolysis conditions were selected which allow the obtaining of high-quality bright chromium deposits, the metal deposition rate being  $0.5\div 1.5 \text{ }\mu\text{m/min}$ . The more favorable concentration of both formic acid and carbamide is close to  $0.5 \text{ mol/L}$ . It is necessary to use some wetting agent to prevent pitting formation on the deposit surface. The microhardness of Cr-deposits reaches the largest value ( $950...980 \text{ kg/mm}^2$ ) at current density of  $30...35 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ . The microhardness of deposits decreases with the increase of the bath temperature and pH value. The electrolysis is carried out with the titanium-manganese dioxide anodes; hence, no separation of the cathode and anode spaces is required.

**Автори висловлюють вдячність Українсько-корейському індустріально-технологічному центру співробітництва за фінансування цієї роботи (контракт № GL 2009-5).**

1. *Effect of Cr(III) solution chemistry on electrodeposition of chromium* / S. Survilene, O. Nivinskiene, A. Cesuniene, and A. Selskis // *J. Appl. Electrochem.* – 2006. – **36**. – P. 649–654.
2. *Electroplating of chromium coatings from Cr(III)-based electrolytes containing water soluble polymer* / F. I. Danilov, V. S. Protsenko, T. E. Butyrina, et al. // *Zashch. Met.* – 2006. – **42**, № 6. – P. 603–612.
3. *Drela I., Szykarczuk J., and Kubicki J. Electrodeposition of chromium from Cr(III) electrolytes in the presence of formic acid* // *J. Appl. Electrochem.* – 1989. – **19**. – P. 933–936.
4. *Protsenko V. and Danilov F. Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds* // *Electrochimica Acta.* – 2009. – **54**, № 24. – P. 5666–5672.
5. *Кудрявцев В. Н., Винокуров Е. Г., Кузнецов В. В. Толстослойное хромирование из электролитов на основе сернистого хрома* // *Гальванотехника и обработка поверхности.* – 1998. – **6**, № 1. – С. 24–30.
6. *Кузнецов В. В., Винокуров Е. Г., Кудрявцев В. Н. Кинетика электровосстановления ионов трехвалентного хрома в сернистых растворах* // *Электрохимия.* – 2001. – **37**, № 7. – С. 821–825.
7. *Process of pulse electrodeposition nanocrystalline chromium from trivalent chromium bath* / X. He, G. Qiu, B. Chen, et al. // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2007. – **17**. – P. s685–s691.
8. *Анодные процессы в сульфатном электролите на основе солей трехвалентного хрома* / Ф. И. Данилов, А. Б. Величенко, С. М. Лобода, С. Е. Калиновская // *Электрохимия.* – 1987. – **23**, № 7. – С. 988–991.

Одержано 22.01.2010