

# THE ECONOMIC DATA OF ELECTROCHEMICAL COATING BY CHROMIUM IN STANDARD ELECTROLYTES AND THE ELECTROLYTES WITH CHROMIUM (III)

O. O. Tkachenko, O. P. Kwasha, B. A. Morozov

*Kiev National University of Technologies and Design, Kyiv, str. Nemirovich-Danchenko, 2, 01011*

The work describes the economic component of a rather expensive technological process of chromium plating. The experience of industrial use of a standard chromium plating electrolyte is generalized and some reasons for the appearance of defects in chromium plating are considered. The volume unit of the electrolyte with hexavalent chromium and the electrolyte with the use of trivalent chromium has been calculated. The conclusion about the higher cost of the electrolyte with trivalent chromium in comparison with the standard one is based on specific figures.

**Keywords:** chrome, electrolytes, chromium plating.

# ЕКОНОМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ХРОМУВАННЯ В СТАНДАРТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ ТА ЕЛЕКТРОЛІТАХ, ЩО МІСТЯТЬ ХРОМ (III)

О.В. Ткаченко, О.П. Кваша, Б.А.Морозов

*Київський Національний Університет Технологій та Дизайну,  
Київ, вул. Немировича-Данченка, 2, 01011*

**Мета:** Дати характеристику процесів хромування з різних електролітів. Навести приклади самих зручних технологічних процесів. Розрахувати вартість стандартного електроліта та електроліта тривалентного хрому. Навести технологічні прийоми, що дозволять запропонувати технологічний процес безвідхідної нейтралізації “хвостів” промислового хромування.

**Методика:** Використання промислових електролізерів для визначення параметрів електролізу. Розрахунки вартості компонентів розчинів стандартного хромування та електроліти тривалентного хрому.

**Результати:** Надати головні переваги та недоліки процесів хромування з різних електролітів і зробити висновок по економічній ефективності стандартного техпроцесу та техпроцесу з використанням тривалентного хрому. Наведено опис технологічних прийомів по утилізації “хвостів” гальвановиробництва.

**Науково новизна:** Надані економічні показники використання технологій стандартного хромування та технологій хромування в електролітах, що містять тривалентний хром.

**Практична значимість:** Наведені правила експлуатації електролітів хромування. Порівняльні характеристики вартості електролітів дають можливість оптимізувати економічну складову процесу хромування. Наведена приблизна схема вторинного використання відходів гідроксиду хрому (III).

**Ключові слова:** хромування, аноди, тривалентний електроліт хромування, нейтралізація хромових стоків.

Ефективна робота будь-яких електролітів хромування є достатньо складною з причин дуже великої кількості дефектів покриття, що можуть дати достатньо високий відсоток браку. По декоративному хромуванню браковані вироби можуть мати неблiskучу матову поверхню, непрокриття, бурі та коричневі плями на осадах хрому, а також блакитний відтінок хрому. По матовому та молочному хрому дефектні вироби мають непрокриття та різну товщину шарів хрому на поверхні.

Згідно до набутого практичного досвіду, непрокриття хромом відбувається з причин порушення співвідношення концентрацій хромангідриду (VI) та сульфатної кислоти. Це співвідношення повинно складати 100:1. (Хоча на практиці складаються ситуації, що електроліт чудово працює при співвідношенні 50:1, або 160:1).

Надлишок сульфатної кислоти в виробництві усувають додаванням в електроліт солі хлориду барію. Матова або молочна поверхня при блискучому хромуванні утворюється з причин або низької температури при малих густинах струму, або в процесі хромування змінюється концентрація проміжних сполук тривалентного хрому [1]. Розробка нових електролітів хромування – справа декількох років, тому в промислових умовах користуються перевіреними складами, склад яких наведено в [2].

Згідно рекомендаціям універсальним електролітом як блискучого захисно-декоративного хромування, так і зносостійкого твердого хромування є електроліт складу №4. [2, карта 38] (табл. 1.).

**Таблиця 1.** Склад універсального електроліту хромування

№	Найменування компонентів	Хімічна формула	Концентрація г/л	Температура °С	Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	Швидкість осадження, мкм/хв
1.	Ангідрид хромовий (VI) технічний	$CrO_3$	270-350	40-60	5-80	0,1-0,8
2.	Домішка ДХТІ-хром-11		8-10			
або 2а	Домішка ДХТІ-10		8-10			
або 2б	Домішка ДХТІ-11		8-10			

Електроліт (табл.1) в плані експлуатації має недоліки. Концентрація дуже отруйного хром ангідрида (VI) складає 270-350 г/л. Ця речовина, як і ртуть відноситься до 1-ого класу небезпеки. Чим більша концентрація її в розчині - тим більше парів шкідливих речовин в атмосфері, і тим складніше нейтралізувати хромові стоки.

Домішки типу “ДХТІ” являють собою солі сульфату стронцію з додаванням певної кількості інших іонів (можливо, кальцію та натрію). Точний склад домішок - власність виробника, і він не розголошується.

З нашої точки зору електроліт складу 5 [2, карта 36] є більш технологічним, не зважаючи на більшу робочу температуру [табл.2].

**Таблиця 2.** Склад універсального електроліту хромування (розведеного)

№	Найменування компонентів	Хімічна формула	Концентрація г/л	Температура °С	Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	Швидкість осадження, мкм/хв
1.	Ангідрид хромовий технічний	$CrO_3$	125-250	Режим 1		0,3-0,7
				45-60	45-60	
2.	Кислота сірчана	$H_2SO_4$	1,2-2,5	Режим-2		0,1-0,2
				68-72	15-35	

Електроліт (табл.2) має переваги перед попереднім (табл.1). Діапазон розбігу концентрацій тут значно більший і це є позитивним моментом, (тобто корегувань буде значно менше, а стоки промивних вод тут будуть не такі концентровані).

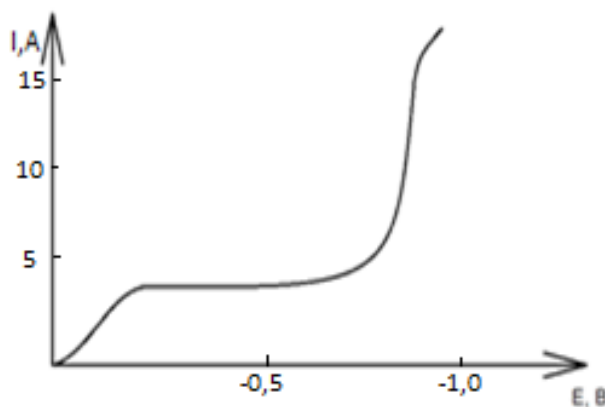
Електроліт працює в двох режимах – блискучому і матовому.

В реальних умовах вибір типу електроліту (і, відповідно технології) здійснюється за критерієм “криє добре” або “криє погано”.

В деяких випадках осади хрому треба отримати чорного кольору (телефототехніка, військові технології). Особливості процесів чорного хромування надані в [3].

З кінця 70-х років минулого століття почалися розробки в галузі створення електролітів, що не містять хромовий ангідрид (VI). Роботи в цьому напрямку ведуться вже багато років. Із класичних робіт по хромуванню відомо [4], що з хроматних розчинів, іон-хромат спочатку відновлюється до тривалентного іона (див. рисунок), а лише потім до металу.

Роботи в галузі створення якісних технологічних електролітів хромування із розчинів тривалентного хрому були завжди актуальними. Головною метою таких розробок є бажання перейти від 1 класу небезпеки (оксид хрому (VI) до менш шкідливих хромових сполук 2 класу. Існує директива Євросоюзу, що вимагає обмеження використання канцерогенних сполук хрому (VI).



**Рисунок.** Катодна крива поляризації хромового електроліту.

Останні роботи з електролітами хрому (III) демонструють, що модифікація електролітів сполуками цирконія, а також молібденом і ванадієм сприяють різкому зростанню виходу хрому за струмом, (приблизно в 2,5 рази (до 38-39%).

Швидкість осадження хрому в стандартних електролітах досить мала (табл.1) та (табл.2), а в розчинах тривалентного хрому може досягати значень 1,6 мкм/хв.

Не зважаючи на велику кількість робіт по оптимізації складу малотоксичного електроліта хромування [5,6,7], технологічно прийнятим є лише один електроліт, який наведено в [2], склад 5: (табл. 3.)

**Таблиця 3.** Електроліт блискучого хромування з тривалентним хромом

№ п/п	Найменування компонентів	Концентрація г/л	Температура °С	Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	Швидкість осадження, мкм/хв
1.	Галун хромокалієвий	200-300	15-30	5-20	0,1-0,2  Аноди нерозчинні на основі титану.
2.	Кислота борна	40-50			
3.	Кислота мурашина	35-45			
4.	Сульфат амонію	200-300			
5.	Домішка «ДХТІ трихром»	2,5-7,5			

Дуже привабливим є параметр температури, оскільки такий електроліт не потребує системи підтримки температури, змійовиків і т.п.

Розрахунки вартості одиниці об'єму базового стандартного електроліта (табл.2). дають результати (розрахунок наведений по цінам жовтня 2020р.). Вартість технічного оксиду хрому (VI) ми приймаємо як 100грн/кг, тому, що ця ціна є поширеною та усередненою. Сірчана кислота з 42% в перерахунку на 100% коштує від 40 грн/кг до 128 грн/кг і більше.

В цілому кубометр електроліту хромування з хромовим ангідридом (VI) коштує приблизно 25000 грн, або за курсом НБУ (28,33 грн/дол.), 882,5 дол. за кубометр.

Аналогічні розрахунки електроліту хромування з 3-валентним хромом дають вартість кубометра електроліта приблизно 32000 грн, або за курсом НБУ 1130 дол. за кубометр електроліту.

Порівняння економічної вартості головної складової гальванопроцесу – електроліта дає перевагу на перший погляд стандартному електроліту хромування з оксидом хрому (VI).

Якщо додати, що вади роботи такого розчину давно відомі і аноди, що використовує такий електроліт свинцеві (Pb-Sn) і вони виготовляються прямо в цеху, то переваги стають ще більшими.

В електроліті тривалентного хрому (III) використовують аноди ТДМА або ОРТА на основі титану, який значно є дорожчим за свинець.

Вартість одного аноду ТДМА складає 1000 грн., а вартість аноду ОРТА дорівнює 1600 грн/дм<sup>2</sup>; вартість свинцю, який використовують в якості анодів в класичному хромуванні (VI), складає 45 грн/кг.

Попередній підсумковий висновок – класичний хром із хроматних електролітів та сукупні матеріали в експлуатації поки ще дешевші у порівнянні з техпроцесами з використанням тривалентного хрому.

Але це без розрахунків витрат на нейтралізацію. Сполуки тривалентного хрому нейтралізують гідроксидами і з використанням прес-фільтрів отримують осади гідроксиду хрому (III).

Якщо застосувати спеціальні технології то можна розкласти цю сполуку за схемою:



Оксид хрому (III) можна використовувати для виробництва полірувальних паст.

## Література

[1]. Петрик Е.А. Особливості електролітичного хромування та їх відображення в технологічному процесі. / ПетрикЕ. Ю.Борисенко –К.КНУТД, Ел. журнал Технології та дизайн, 1,2020. <https://drive.google.com>

[2].. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий.: ГОСТ 9.305-84 М.:Издательство стандартов-Дата введения 2002.-105с.

[3]. Ткаченко О.В. Ефективні основний та допоміжний електроліти в технології чорного хромування./Ткаченко О.,Дерлюк В. –К.КНУТД,Ел журнал Технології та дизайн.4.2019. <https://drive/google.com>

[4] Прикладная электрохимия. Учебное пособие. [Федотьев Н.П., Алабышев А.Ф., Ротинян АЛ., и др.] Л.: Госхимиздат, 1962 г., - с. 640.

[5]... Особенности электроосаждения хрома и его сплавов из сернокислых электролитов Демин А.А:Матеріали 7. Всесоюзн. конф. по электрохимии М. : Наука Т.1, с 359.

[6]. О механизме влияния ионов хрома из соединений хрома (III) и хрома (VI). Бурдыкина Р.И., Матеріали. 7 Всесоюзн. конф. по электрохимии. М.: Наука, т.1 с 343. В 25

[7]. А. с. 804723 МКИ В 25 Электролит хромирования / А.И. Фаличева , Р.И Бурдыкина., В.Н.Чернышова.,заявл.1981г.бюл 10.