

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ NEW TECHNOLOGICAL PROCESSES AND EQUIPMENT

ISSN 1995-2732 (Print), 2412-9003 (Online)
УДК 544.634
DOI: 10.18503/1995-2732-2022-20-3-130-140



ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ В МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ХРОМИРОВАНИЯ

Груба О.Н., Ардашев Д.В.

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

Аннотация. Хромирование широко применяется для придания поверхности различных металлических изделий необходимой твердости, износостойкости, коррозионной стойкости. В настоящее время существует несколько модельных представлений о нанесении покрытий хрома из растворов, содержащих в своем составе как шести-, так и трехвалентный хром. Считается, что получение качественных хромовых покрытий даже из растворов шестивалентного хрома невозможно без присутствия ионов трехвалентного хрома, присутствия в растворе ионов-активаторов (сульфат-ионов, фторидов и др.), а также органических компонентов. Нанесение хромовых покрытий на титан для нужд авиа-, двигателе- и судостроения при сохранении всех достоинств этого конструкционного материала позволяет увеличить износостойкость и термостойкость изделий. При этом имеется большое количество экспериментальных данных о хромировании железа, никелевых и медных сплавов, в то время как для изделий из титана имеется лишь ограниченная информация. Хромирование титана также встречает затруднения из-за наличия естественных защитных оксидных пленок на его поверхности. Практический интерес в работе представляет изучение электрохимического поведения титанового электрода в модельных растворах шести- и трехвалентного хрома в сравнении с электродами из железа и никеля в режиме потенциодинамических исследований. Использованы две группы растворов электролитов хромирования: на основе солей трехвалентного хрома ($KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $Cr_2(SO_4)_3$) и хромового ангидрида CrO_3 . В результате получены вольтамперные характеристики циклической анодной и катодной поляризации в диапазонах от -1500 до +1500 мВ. Установлены эффекты восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного на катодных ветках и частичного окисления $Cr(III) \rightarrow Cr(VI)$ на анодных. Обнаружено, что титановый электрод обладает меньшей электрохимической активностью по сравнению с никелем и железом, что подтверждается большим катодным перенапряжением процесса восстановления хрома.

Ключевые слова: электролитическое хромирование, титан, никель, электролит, потенциал, плотность тока, вольтамперометрия, потенциостатический и потенциодинамический методы, лимитирующая стадия, механизм, поляризация

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

© Груба О.Н., Ардашев Д.В., 2022

Для цитирования

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. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2022-20-3-130-140>



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

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF METAL ELECTRODES IN MODEL CHROME PLATING SOLUTIONS

Gruba O.N., Ardashev D.V.

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. Chrome plating is widely used to make the surface of metal parts harder, as well as wear and corrosion resistant. Currently, there exists a number of model approximations for chromium plating using solutions containing both six- and trivalent chromium. It is believed that, even when using hexavalent chromium solutions, quality chromium coatings can only be obtained if trivalent chromium ions are also present, as well as activator ions (sulphate ions, fluorides, etc.) and organic components. Chrome plating of titanium parts to be used in aircraft, engine and shipbuilding industries helps enhance the wear and heat resistance of such parts without compromising any of the advantages offered by this structural material. One can find a rather large amount of experimental data relating to chrome plating of iron, nickel and copper alloys, whereas only limited information is available regarding parts made of titanium. Chrome plating of titanium can be complicated due to the presence of natural protective oxide films on its surface. Of practical interest in this research is the study of the electrochemical behaviour of a titanium electrode in model solutions of six- and trivalent chromium compared with iron and nickel electrodes. The study was carried out in potentiodynamic mode. Two groups of chrome solutions were used: based on trivalent chromium salts ($KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $Cr_2(SO_4)_3$) and chromium anhydride Cr_2O_3 . As a result, the current-voltage characteristics of cyclic anode and cathode polarization in the range from -1500 to $+1500$ mV were obtained. Effects of hexavalent chromium reduction to trivalent chromium on cathode lines and those of partial oxidation of $Cr(III) \rightarrow Cr(VI)$ on anode lines were established. The titanium electrode was found to be less electrochemically active compared with nickel or iron. This is confirmed by the major cathodic overvoltage of the chromium reduction process.

Keywords: electrolytic chromium plating, titanium, nickel, electrolyte, potential, current density, voltammetry, potentiostatic and potentiodynamic methods, limiting stage, mechanism, polarization

This research was funded by the Russian Science Foundation under Grant No. 22-29-00418; <https://rscf.ru/project/22-29-00418>.

For citation

Gruba O.N., Ardashev D.V. Electrochemical Behaviour of Metal Electrodes in Model Chrome Plating Solutions. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2022, vol. 20, no. 3, pp. 130-140. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2022-20-3-130-140>

Введение

Одним из материалов для авиационной, ракетной и военной техники является титан и его сплавы. Применение этого материала в авиастроении, космической отрасли позволяет увеличить грузоподъемность летательных аппаратов, повысить их ресурс и снизить затраты на текущую эксплуатацию машины.

Хромирование широко применяется для придания поверхности металлических изделий твердости, износостойкости, а также коррозионной стойкости. Кроме этого, вследствие плохих антифрикционных свойств титана и его сплавов на наружную поверхность деталей, работающих в условиях трения, также необходимо наносить хромовое покрытие.

Нанесение твердохромового покрытия на титановые детали сопряжено с некоторыми трудностями, основная из которых – мгновенное появление на подготовленной поверхности хроми-

руемой детали оксидной пленки, которая очень прочно соединена с основным материалом. Эта пленка выступает разделительной средой между формируемым хромовым покрытием и материалом основы. Таким образом, при хромировании титановых деталей покрытие наносится на оксидную пленку, а не на материал детали, что ухудшает ее эксплуатационные показатели.

Несмотря на высокую необходимость применения хромированных титановых деталей в авиа- и ракетостроении, как таковая технология нанесения твердохромовых покрытий на титановые детали в нашей стране до сих пор не создана. Это объясняется отсутствием научной базы, вскрывающей процессы, протекающие при нанесении твердохромового покрытия на титановые детали и связывающей условия формирования покрытия с его качеством.

В настоящее время существует несколько модельных представлений о нанесении покрытий

хрома из растворов, содержащих в своем составе как шести-, так и трехвалентный хром. Принято считать, что качественное хромовое покрытие возможно сформировать лишь при наличии трехвалентного хрома, различного рода активаторов, а также органических компонентов. В научной литературе описываются особенности хромировании железа, никелевых и медных сплавов. Целью настоящей работы является исследование электрохимического поведения различных типов металлических материалов (железо, никель, титан) в модельных хромсодержащих растворах в режиме потенциодинамических исследований.

Теоретическое исследование

Метод электрохимического хромирования обладает рядом существенных недостатков: низкий выход по току хрома, самая низкая среди гальванических процессов рассеивающая способность; высокая энергоемкость; неблагоприятная «экологичность» процесса; наличие высоких внутренних напряжений хромовых покрытий; наводороживание осадков хрома и сплава основы. Поэтому выполнение основной задачи – получение высококачественных хромовых покрытий с заданными свойствами – невозможно без дальнейшего изучения механизма процесса хромирования, а также необходимости повышения экологичности производства.

Особенностью нанесения хромового покрытия на титановые изделия является то, что на поверхности, подлежащей нанесению покрытия, мгновенно появляется прочная оксидная пленка, препятствующая сцеплению хромового покрытия с основным материалом. Удаление этой пленки можно осуществить в процессе электролиза путем воздействия на катод ультразвуковым полем, либо при помощи специальной подготовки поверхности, которая обеспечит достаточное сцепление покрытия с основным материалом. Примером такой подготовки может являться травление в концентрированной соляной кислоте в течение 1 ч при 50°C [1]. В целом для титановых сплавов практически отсутствует производственная практика о режимах хромирования, поэтому проблема выбора оптимальных условий проведения электролиза (выбор оптимального состава электролита, режима проведения процесса, технологии предварительной подготовки поверхности) представляется весьма наукоемкой и актуальной задачей.

Электрохимические методы анализа [2, 3] применяют для исследования процессов обмена

электронами на электродах или в межэлектродном пространстве. К неоспоримым преимуществам данной группы физико-химических методов относят высокую точность результатов при относительной простоте аппаратного и методического обеспечения анализа [4].

В простейшем случае ячейка для проведения исследований состоит из ёмкости с раствором электролита (электролизера). В электролизер погружены рабочий (исследуемый) электрод, вспомогательный и электрод сравнения. На электроды с помощью внешнего источника подают поляризующее напряжение, равномерно меняющееся с заданной скоростью.

В циклической вольтамперометрии фиксируется зависимость изменения тока I , протекающего через изучаемую систему, от времени. При этом напряжение изменяется по закону треугольника. Скорость изменения потенциала и пределы его изменения – это задаваемые независимые друг от друга параметры. Правильный выбор границ изменения потенциала позволяет избежать появления на графике «побочных» пиков, отвечающих процессам электрохимического окисления-восстановления воды, протонов водорода и пр. Главная особенность метода заключается в цикличности изменения потенциала в область окисления (анодную), а затем в область восстановления (катодную). На рис. 1 показан вид типичной циклической вольтамперограммы (ЦВА), полученной для квазиобратимого окислительно-восстановительного процесса.

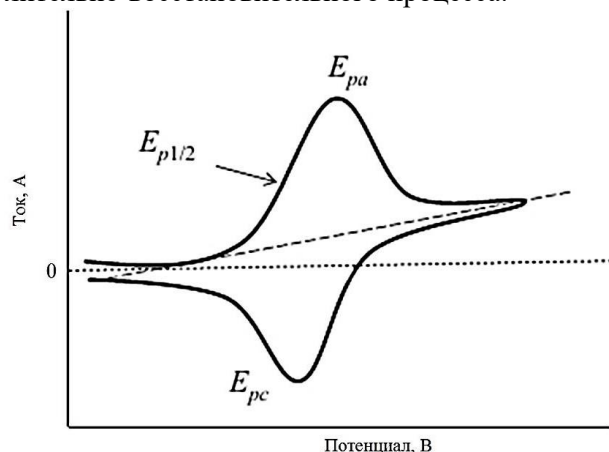


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма квазиобратимого окислительно-восстановительного процесса: E_{pa} , E_{pc} – потенциалы пиков анодного и катодного процессов; $E_{p1/2}$ – потенциал полупиков

Fig. 1. Cyclic voltammogram (CVA) of the quasi-reversible oxidation-reduction process: E_{pa} , E_{pc} – peak potentials of anode and cathode processes; $E_{p1/2}$ – half-peak potentials

Традиционно выделяют два механизма формирования поверхности электрода при протекании электрохимических процессов – химический и адсорбционный. Первый связывают с протеканием топохимической реакции с участием электролита. В результате образуется плотная приповерхностная пленка продуктов. В этом случае потенциал линейно зависит от корня квадратного скорости развертки потенциала. Во втором случае на электроде образуется рыхлый осадок продукта. Процесс адсорбции продукта происходит после растворения верхнего слоя электрода и прохождения химического превращения в приэлектродном слое. В сложных случаях оба механизма могут реализовываться одновременно и пики будут накладываться [5].

При низких концентрациях инертного (для рассматриваемой окислительно-восстановительной реакции) электролита скорость перемещения электронов между ионами существенно зависит от строения двойного электрического слоя. В этом случае заряженные частицы при приближении к поверхности электрода должны преодолеть дополнительный энергетический барьер [6].

Для электролитического хромирования традиционно используют электролиты на основе хромового ангидрида с добавлением серной кислоты. Соединения Cr(VI) чрезвычайно токсичны, что создает сложности и в процессе работы с растворами (приготовление, непосредственное использование), и при утилизации производственных сточных вод. В последнее время постоянно предлагаются новые электролиты хромирования на основе соединений Cr(III). Однако у подобных растворов есть ряд существенных недостатков. Плохая растворимость солей хрома (III) приводит к усложнению состава электролитов хромирования. Кроме того, следует отметить плохую воспроизводимость результатов электроосаждения из-за нестабильности и неоднородности продукта, жесткие интервалы рабочих значений pH и плотностей тока.

Еще одна характерная особенность электрохимически осажденного хрома – зависимость его свойств от условий электроосаждения. В зависимости от условий проведения электролиза (температура электролита и плотность тока) можно получить осадки хрома, различные по своим физическим свойствам, главным образом по твердости и отражательной способности [7-9]. Понижение температуры электролита увеличивает выход

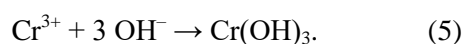
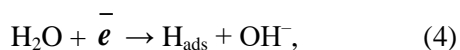
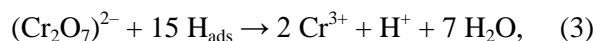
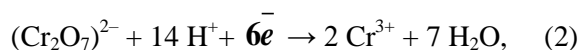
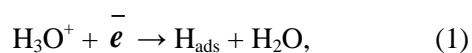
по току, но при температуре ниже 40°C получают осадки низкого качества. Поддерживать температуру 55-60°C при средних плотностях тока (около 50 А/дм²) сложно, так как электролит необходимо подогревать. Хромирование при такой же плотности тока (50 А/дм²) при температуре электролита ниже 30°C, напротив, требует охлаждения электролита, так как происходит разогрев электролита джоулевым теплом. Как нам представляется, хромирование при температуре 40°C будет экономически целесообразным, что подтверждается тепловым расчетом, так как разогрев электролита джоулевым теплом компенсируется рассеиванием тепла в окружающую среду. Проведенные исследования при температуре электролита 38-40°C, плотности тока 50 А/дм² позволили получить выход по току 30% [10]. При этом получают покрытия хорошего качества и не требуется ни дополнительного разогрева, ни дополнительного охлаждения.

С точки зрения кинетики электрохимическое нанесение хромовых покрытий из растворов электролитов существенно отличается от других гальванических процессов. В процессе хромирования на катоде одновременно протекает целая серия параллельных процессов: восстановление водорода, процессы последовательного восстановления хрома (от Cr(VI) до Cr(III) и далее до свободного хрома), образование на поверхности катода тонкой пленки, состоящей из продуктов восстановления хромовой кислоты и активного аниона электролита [9, 11-15]. Для раскрытия кинетических особенностей и механизма катодных процессов часто используются методы потенциостатических и потенциодинамических кривых.

В работе [16] было рассмотрено влияние материала электрода на скорость катодных процессов в разбавленных хромсодержащих растворах. В качестве рабочих электродов были выбраны Ст-3, титан, медь, спектральный графит и графитовая фольга «Графлекс». Процесс проводился в разбавленных растворах хромового ангидрида и бихромата калия. Величина потенциала рабочего электрода определялась двумя конкурирующими процессами – адсорбцией на поверхности рабочего электрода анионов хромовой кислоты и адсорбцией молекул воды. С уменьшением концентрации раствора, определяющим становится второй процесс. Лимитирующая стадия катодного процесса в хромовокислом электролите носит диффузионный

характер. Наименьшие диффузионные затруднения обнаружены на спектральном графите. В состав адсорбционной пленки на поверхности электрода входит атомарный водород, который в дальнейшем принимает участие в восстановлении Cr(VI). В пользу этого предположения свидетельствуют два факта: практически постоянный уровень кислотности среды вблизи электрода; отсутствие интенсивного выделения газообразных продуктов электрохимического окисления воды. Образующиеся в результате анодной реакции окисления воды гидроксогруппы могут быть связаны ионами трехвалентного хрома в нерастворимый гидроксид хрома (III).

Процессы, предположительно протекающие на электродах, могут быть описаны следующими реакциями:



В работе [17] для изучения механизма восстановления хрома (VI) в присутствии органической добавки (веретенного дистиллята НФ-ВГИСИ) определялись поляризационные характеристики процесса. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что присутствие органической добавки значительно снижает время образования катодной пленки. Установлено, что скорость процесса частичного восстановления ионов хрома Cr(VI) до Cr(III) (в интервале -0,3...-0,6 В) пропорционально зависит от концентрации органической добавки: чем больше содержание добавки, тем выше скорость. При дальнейшем увеличении потенциала (в интервале -1,0...-1,4 В) возможно одновременное протекание всех трех электродных реакций: частичного восстановления ионов хрома, полное восстановление ионов хрома до металла и восстановление ионов водорода. Были сняты поляризационные кривые в интервале температур 25-70°C. Обнаружены следующие закономерности. При нагревании скорость восстановления ионов хрома до металла и, следовательно, выход по току уменьшаются, а скорость

восстановления ионов водорода – увеличивается [17]. Таким образом, оптимальный температурный режим проведения хромирования в электролитах в присутствии органической добавки был определен как 25-40°C.

Материалы и методы исследования

Анализ литературных данных для аналогичных систем [7-9, 11-15, 18] позволил выделить 7 наиболее перспективных растворов для проведения экспериментального исследования процесса электролитического хромирования. Концентрация использованных в работе электролитов приведена в **таблице**.

Объектами исследования явились электроды из углеродистой стали (У8), никеля, титана и спектрального графита, модельные электролиты, содержащие соли трехвалентного хрома ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, CrCl_3), CrO_3 , анионы-активаторы и различные органические компоненты (см. **таблицу**). Растворы готовились на основе дистиллированной воды и реактивов марки «х.ч.». Электрохимические исследования проводили на универсальном потенциостате-гальваностате IPC-PRO P-40X с помощью метода вольтамперометрии. Потенциостат-гальваностат предназначен для задания, измерения и регулирования токов и напряжений на рабочем электроде в процессе электрохимических исследований. Потенциостат применяется для исследований любых электрохимических процессов, в частности процессов осаждения и растворения металлов, электродных процессов в химических источниках тока, характеристик коррозионной стойкости различных материалов и проведения других электрохимических измерений.

Потенциалы регистрировали относительно хлорсеребряного электрода сравнения ЭСр-10101 4,2 М, находящегося при той же температуре, что и рабочий электрод. Предварительная подготовка рабочих электродов заключалась в шлифовке и обезжиривании поверхности пластины, травление не проводилось.

Измерения проводились при плотности тока $i_K = i_A = 1 \text{ А/дм}^2$, температуре процесса $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, расстоянии между электродами не более 2 см, скорости развертки 10-500 мВ/с, количестве циклов – 10. Объем электролита на единицу поверхности составил 0,4 л/дм².

Таблица. Концентрация модельных электролитов хромирования, моль/л
 Table. Concentration of model chrome plating electrolytes, mol/L

Вещество	Номер раствора электролита						
	1	2	3	4	5	6	7
KCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	0,25	0,25-0,3	0,25-0,5	–	–	–	–
NH ₂ CH ₂ COOH	0,5	0,5-0,6	0,5-0,1	–	–	–	–
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,25	0,5-0,75	–	–	–	–	–
HCOONa	0,5	0,5-0,66	0,5-1	–	–	–	–
Na ₂ SO ₃	0,25-0,35	–	–	–	–	–	–
H ₃ BO ₃	–	0,8-0,9	0,8-0,9	0,9-1	–	–	–
FeSO ₄ ·7H ₂ O	–	–	0,1-0,15	–	–	–	–
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	–	–	0,02-0,03	–	–	–	–
CHOH	–	–	–	0,56-0,78	–	–	–
KCl	–	–	–	2,7-4,1	–	–	–
KBr	–	–	–	0,04-0,25	–	–	–
Cr ₂ (SO ₄) ₃	–	–	–	–	–	–	0,255-0,383
Al ₂ (SO ₄) ₃	–	–	–	–	–	–	0,292
Na ₂ SO ₄	–	–	–	–	–	–	0,56
Na ₂ C ₂ O ₄	–	–	–	–	–	–	0,15-0,22
CrO ₃	–	–	–	–	3,4-3,5	2,5-3	–
H ₂ SO ₄	–	–	–	–	0,026-0,028	0,08-0,1	–
Cr(NO ₃) ₃	–	–	–	–	0,042-0,063	0,084-0,092	–
CrCl ₃	–	–	–	0,3-0,6	–	–	–
NaOH	–	–	–	–	1-1,5	–	–

Полученные результаты и их обсуждение

Выполнено экспериментальное исследование электрохимического поведения металлических электродов из никеля, титана и углеродистой стали У8 в модельных растворах электрохимического хромирования – в растворе сульфата хрома Cr₂(SO₄)₃ и растворе тетрахромата калия K₂Cr₄O₁₃ с концентрацией 0,25 моль/л. Потенциал рабочего электрода измеряли по отношению к потенциалу насыщенного хлорсеребряного электрода (+0,200 В относительно стандартного водородного электрода).

Предварительно были выполнены тестовые эксперименты для проверки работоспособности электрохимической ячейки в условиях 0,05 М раствора гексацианоферратов (II, III) калия с никелевым рабочим электродом. Циклическая вольтамперограмма (ЦВА) для скорости развертки потенциала 50 мВ/с приведена на **рис. 2**.

В растворе гексацианоферратов реализуется электрохимическое взаимодействие между двух- и

трехвалентными формами ионов железа (+0,77 В относительно с.в.э.). На ЦВА наблюдается один соответствующий пик на анодной и катодной ветках поляризационных кривых. Полученные результаты соответствуют известным литературным данным других исследований [18-20].

Далее были использованы две группы электролитов хромирования: на основе солей трехвалентного хрома (электролиты № 1-4, 7) и хромовых кислот, образующихся в результате растворения хромового ангидрида (электролиты № 5 и 6).

Результаты электрохимических испытаний в виде линий ЦВА для опытных растворов и металлических электродов приведены на **рис. 3 и 4**. Из-за сложности расшифровки пиков по отношению к нескольким одновременно протекающим электрохимическим процессам точных расчетов коэффициентов уравнения Таффеля выполнить не удалось, однако можно сделать качественные выводы об особенностях электрохимического поведения.

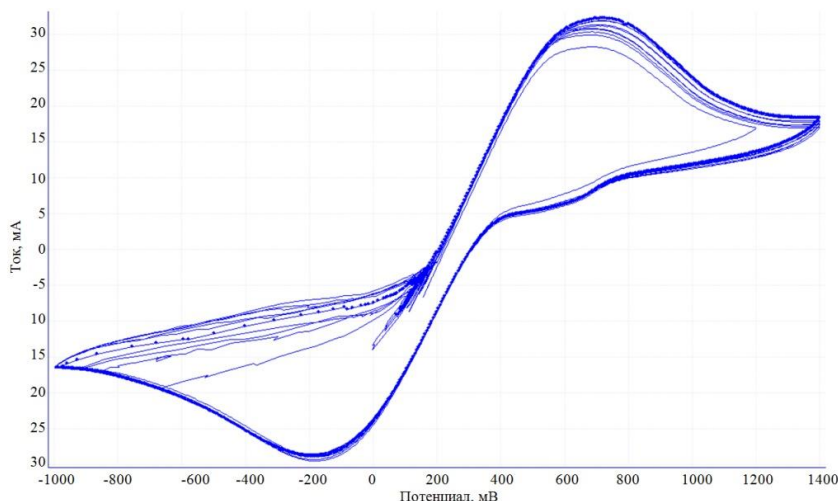


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма, никелевый электрод в растворе гексацианоферратов (II, III) калия, скорость развертки потенциала 50 мВ/с

Fig. 2. Cyclic voltammogram, nickel electrode in potassium hexacyanoferrates (II, III) solution, potential sweep rate – 50 mV/s

В растворах трехвалентного хрома (электролит № 7) на никелевом электроде (рис. 3, а) при циклической поляризации в анодную и катодную стороны наблюдаем следующие явления: при анодной поляризации в интервале от -200 до +200 мВ стабильно наблюдаются пики тока, отвечающие окислению трехвалентного хрома до шестивалентного $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(VI)}$. При обратном ходе в сторону катодной поляризации отсутствуют самостоятельные пики восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$, что оказалось несколько неожиданным. При потенциалах менее -400 мВ начинается интенсивное увеличение тока, что может быть связано с одновременной реализацией процессов восстановления хрома и начала выделения водорода. Катодный ток имеет значительную величину – от 10 до 40 мА, что говорит о высокой каталитической активности никеля для восстановления хрома. Это свойство никеля широко используется в промышленности для нанесения хромо-вых покрытий на никелевый подслои.

В качестве иллюстрации поведения титанового электрода в растворах трехвалентного хрома приведены циклические вольтамперограммы в катодной области (рис. 3, б). При потенциалах менее -400 мВ появляются признаки пиков восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$, интенсивное восстановление хрома наблюдается с потенциалов менее -1000 мВ. Следует отметить, что в этом случае катодный ток имеет гораздо более низкие значения (от -0,5 до -3,5 мА), чем для никелевого электрода, что говорит о низкой активности не-

активированной поверхности титана по отношению к осаждению хрома.

В растворах шестивалентного хрома (электролит № 5) на никелевом электроде (рис. 4, а) при циклической поляризации наблюдаются следующие эффекты. При поляризации в катодную сторону присутствует классический ярко выраженный пик восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного в интервале потенциалов от +1000 до +200 мВ. При дальнейшем снижении потенциала менее -400 мВ будет происходить восстановление до металлического хрома и выделение водорода, подобное восстановлению в растворах трехвалентного хрома. При поляризации в анодную сторону присутствует пик тока, соответствующий окислению трехвалентного хрома до шестивалентного в интервале потенциалов от +1000 до +1400 мВ. Высота пика незначительная, что, возможно, связано с малыми концентрациями трехвалентного хрома в растворе. Дальнейшее увеличение потенциала сопровождается резким увеличением тока, что связано с началом анодного выделения кислорода при окислении воды.

В растворах шестивалентного хрома на железном электроде (рис. 4, б) при циклической поляризации наблюдаются эффекты, аналогичные никелевому электроду. Отличительной особенностью являются более низкие значения тока. Например, максимуму пика восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного соответствует 1,7 мА на железном электроде против 18 мА на никелевом электроде. Данный факт свидетельствует о более высокой электрохимической активности никелевого электрода по сравнению с железным.

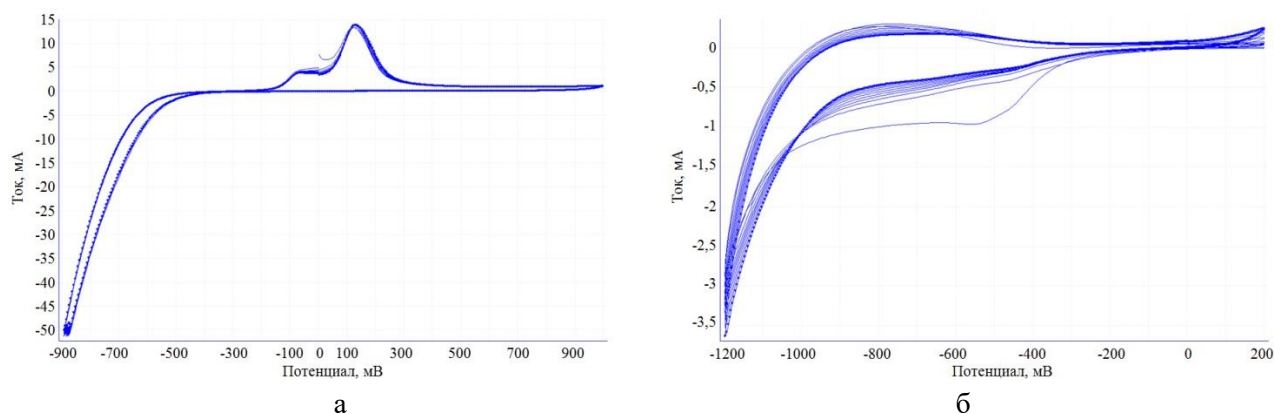


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма опытных электрохимических систем в растворе электролита №7, скорость развертки потенциала 10 мВ/с, 10 циклов: а – никель; б – титан

Fig. 3. Cyclic voltammogram of experimental electrochemical systems in electrolyte solution No.7, potential sweep rate – 10 mV/s, 10 cycles: a is nickel; б is titanium

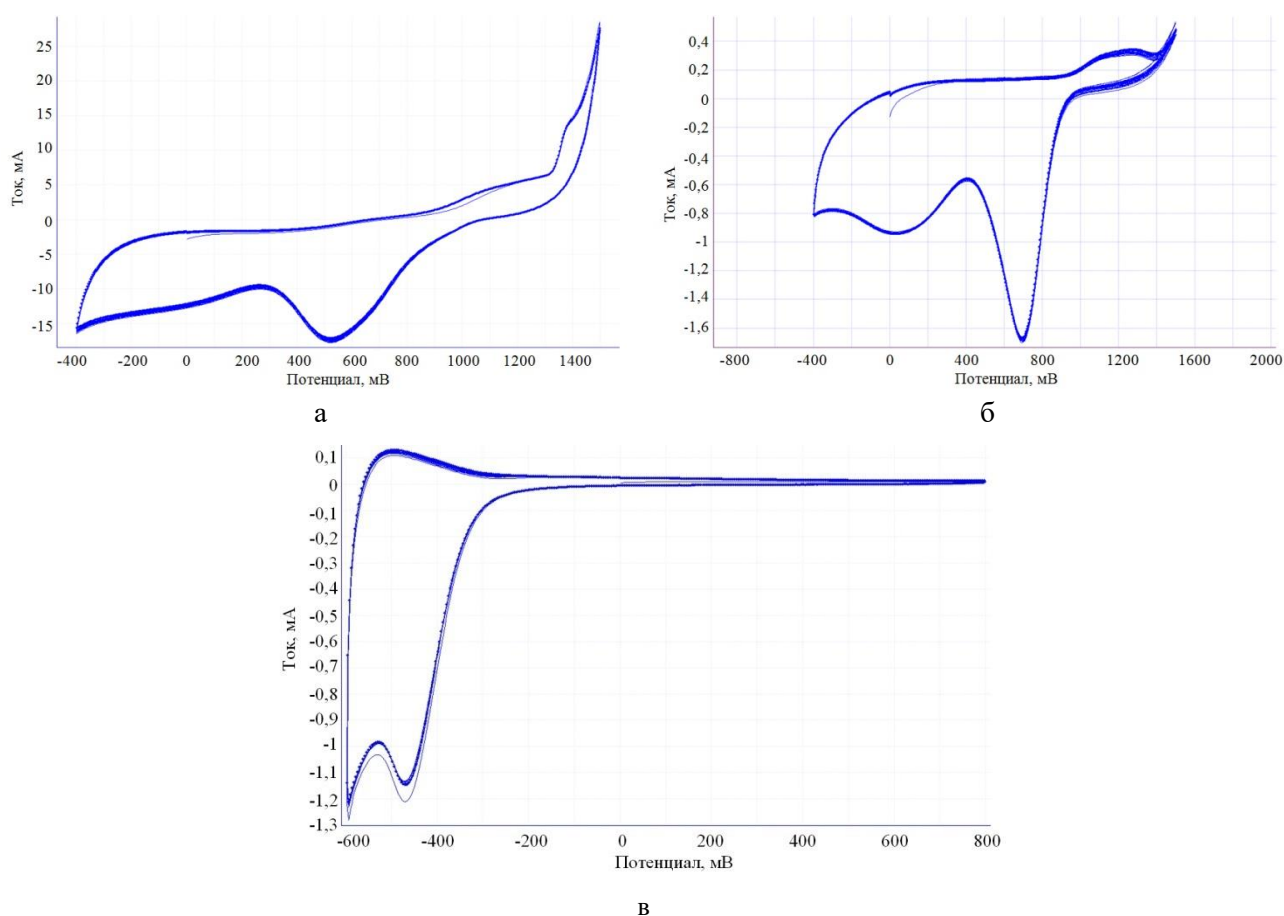


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма опытных электрохимических систем в растворе электролита №5, скорость развертки потенциала 10 мВ/с, 10 циклов: а – никель, б – углеродистая сталь, в – титан

Fig. 4. Cyclic voltammogram of experimental electrochemical systems in electrolyte solution No.5, potential sweep rate – 10 mV/s, 10 cycles: a is nickel; б is carbon steel; в is titanium

Для титанового электрода в растворах шестивалентного хрома приведена вольтамперограмма в катодной области (рис. 4, в). Характерной особенностью является отсутствие самостоятельного пика восстановления шестивалентного хрома до

трехвалентного в интервале потенциалов от +1000 до +200 мВ. Интенсивные процессы восстановления на титановом электроде начинаются при уменьшении потенциала менее -300 мВ. Наличие характерной формы пика восстано-

ния шестивалентного хрома до трехвалентного наблюдается на нисходящей ветви катодного тока в интервале потенциалов от -300 до -500 мВ. Данный факт позволяет предположить, что процесс восстановления Cr(VI) → Cr(III) совмещен с процессами восстановления до хрома и выделения водорода. Наблюдается резкое увеличение катодного перенапряжения начала восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного на титановом электроде (начало с -300 мВ, против +1000 мВ на никелевом и железном электродах). Значение силы тока на максимуме пика составляет 1,2 мА. Оба перечисленных факта подтверждают низкую электрохимическую активность титанового электрода.

Обобщая, можно отметить, что уменьшение величины катодных токов при переходе от никелевого к железному и титановому электродам характеризует снижение электрохимической активности металлических электродов в ряду никель-железо-титан по отношению к процессам восстановления хрома. Пассивность катода связана с появлением на поверхности электрода пленки сложного состава из продуктов электролиза (чаще всего из продуктов восстановления хромовой кислоты и активного аниона), которая лимитирует протекание одних реакций и способствует протеканию других: осаждения хрома, выделения водорода, восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного. Общий состав и структура катодной пленки зависят от состава и структуры покрываемой основы. На железе и никеле она особенно выражена ввиду усиленной пассивации этих металлов хромовой кислотой. От свойств пленки зависит структура и, следовательно, свойства формируемого покрытия. Дальнейшее развитие исследования видится в изучении структуры образующейся пленки при различных плотностях тока в процессах нанесения хромового покрытия.

Заключение

1. Таким образом, электролиты хромирования группы на основе сульфата хрома, содержащей трехвалентный хром, показали обнадеживающие результаты в процессе электрохимического осаждения хрома на титане по сравнению с растворами второй группы, содержащими хром в шестивалентном состоянии.

2. Обнаружено снижение электрохимической активности металлических электродов в ряду никель-железо-титан по отношению к процессам восстановления хрома, о чем свидетельствует

экспериментально подтвержденное уменьшение величины катодных токов при переходе от никелевого к железному и титановому электродам.

3. Для повышения «укрываемости» титана рекомендуется проводить предварительную активирующую подготовку поверхности электрода.

4. Требуется провести дополнительные исследования структуры образующейся катодной пленки, определяющей качество покрытия, при различных плотностях тока.

Список источников

1. Электроаналитические методы. Теория и практика / под ред. Ф. Шольца. М.: Лаборатория знаний, 2010. 326 с.
2. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение. М.: Мир, 1985. 496 с.
3. Жебентяев А.И., Жерносок А.К., Талуть И.Е. Электрохимические методы анализа. Витебск, 2015. 106 с.
4. Хенце Г. Полярография и вольтамперометрия: теоретические основы и аналитическая практика. М.: Лаборатория знаний, 2008. 284 с.
5. Носков А.В., Гришина Е.П. Кинетика анодного окисления металлов в серноокислых электролитных средах в условиях нестабильности продуктов электрохимической реакции // Химия растворов и технология жидкофазных материалов. Достижения и перспективы. 2006. Вып. 8. №6. С. 64-71.
6. Новосельский И.М., Менглишева Н.Р. Метод вольтамперометрии в исследовании многостадийного процесса пассивации металлов // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 11. С. 1621-1627.
7. Шлугер М.А. Гальванические покрытия в машиностроении. М.: Машиностроение, 1985. 240 с.
8. Богорад Л.Я. Хромирование. Л.: Машиностроение, 1984. 97 с.
9. Гальванотехника / Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галь И.Е. и др. М.: Металлургия, 1987. 736 с.
10. Gruba O.N., Shmidt I.V., Gorodkova A.E. Influence of the parameters of galvanomechanical chromium plating on the coating quality and process productivity // Solid State Phenomena, 2018, 284 SSP, pp. 1173-1177.
11. Лайнер В.И. Защитные покрытия металлов. М.: Металлургия, 1974. 557 с.
12. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование. М.: Глобус, 2007. 191 с.
13. Electrically Mediated Process for Functional and Decorative Trivalent Chromium Electroplating: An Alternative to Hexavalent Chromium/ A. Lozano-Morales, R.P. Renz, J.J. Fortman, E.J. Taylor // ECS Transactions, 2007, vol. 6 (9), pp. 52-61.
14. Electrochemical formation of Cr(III)-based films on Au electrodes / V. Smulders, N. Simic, A.S.O. Gomes, B. Mei, G. Mul // Electrochimica Acta, 2019, vol. 296, pp. 2115-2121.
15. Influence of carboxylic acids on the performance of trivalent chromium electrolytes for the deposition of functional coatings / L. Bükler, R. Botcher, M. Leimbach,

- T. Hahne, R. Dickbreder, A. Bund. // *Electrochimica Acta*, 2022, vol. 41. Number 140054.
16. Соловьева Н.Д. Структурные превращения в объеме раствора и их влияние на процессы, протекающие на межфазной границе: автореф. ... дис. д-ра хим. наук. Саратов, 2003. 39 с.
 17. Москвичева Е.В. Ресурсосберегающие процессы как основа экологически чистых технологий гальванического хромирования из водных и неводных сред: автореф. ... дис. д-ра техн. наук / Волгоград. гос. архитектурно-строительная акад. Москва, 1998. 52 с.
 18. Красикова В.Л., Красиков А.В. Механизм электроосаждения хрома – частный случай механизма индуцированного соосаждения металлов // *Электрохимия*. 2020. Т. 56. № 6. С. 494-499.
 19. Данилов Ф.И., Проценко В.С., Гордиенко В.О. Электродные процессы при электроосаждении покрытий хром-углерод из растворов солей Cr(III) с добавками карбамида и муравьиной кислоты // *Электрохимия*. 2013. Т. 49. № 5. С. 536-545.
 20. О взаимосвязи поляризационных характеристик и свойств фазовых пленок при хромировании во фторидсодержащем электролите / О.И. Невский, С.В. Ратников, В.Л. Котов, А.В. Балмасов // *Химия и химическая технология*. 2007. Т. 50. Вып. 2. С. 45-47.
- References**
1. Scholz F. (Ed) *Elektroanaliticheskie metody. Teoriya i praktika* [Electroanalytical methods. Theory and Practice]. Moscow: Laboratoriya znaniy, 2010, 326 p. (In Russ.)
 2. Plambek J. *Elektrokhimicheskie metody analiza. Osnovy teorii i primeneniye* [Electrochemical analysis. Basic theory and application]. Moscow: Mir, 1985, 496 p. (In Russ.)
 3. Zhebentyaev A.I., Zhernosek A.K., Talut I.Ye. *Elektrokhimicheskie metody analiza* [Electrochemical analysis]. Vitebsk, 2015, 106 p. (In Russ.)
 4. Henze G. *Polyarografiya i vol'tamperometriya: teoreticheskiye osnovy i analiticheskaya praktika* [Polarography and voltammetry: Theoretical foundations and analytical practice]. Moscow: Laboratoriya znaniy, 2008, 284 p. (In Russ.)
 5. Noskov A.V., Grishina E.P. Kinetics of Anodic Oxidation of Metals in Sulfuric Acid Electrolyte Media in the Conditions of Instability of Electrochemical Reaction Products. *Khimiya rastvorov i tekhnologiya zhidkofaznykh materialov. Dostizheniya i perspektivy* [Chemistry of solutions and technology of liquid-phase materials. Achievements and prospects], 2006, vol. 8, no. 6, pp. 64-71. (In Russ.)
 6. Novoselsky I.M., Menglisheva N.R. Voltammetry technique for understanding the multi-stage metal passivation process. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 1981, vol. 17, no. 11, pp. 1621-1627. (In Russ.)
 7. Shluger M.A. *Gal'vanicheskie pokrytiya v mashinostroenii* [Galvanic coatings in mechanical engineering]. Moscow: Mashinostroenie, 1985, 204 p. (In Russ.)
 8. Bogorad L.Ya. *Khromirovaniye* [Chrome plating]. Leningrad: Mashinostroenie, 1984, 97 p. (In Russ.)
 9. Azhogin F.F., Belenkiy M.A., Gal I.Ye. et al. *Galvanotekhnika* [Electroplating]. Moscow: Metallurgiya, 1987, 736 p. (In Russ.)
 10. Gruba, O.N., Shmidt, I.V., Gorodkova, A.E. Influence of the parameters of galvanomechanical chromium plating on the coating quality and process productivity. *Solid State Phenomena*, 2018, 284 SSP, pp. 1173-1177.
 11. Layner V.I. *Zashchitnye pokrytiya metallov* [Protective coatings of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1974, 557 p. (In Russ.)
 12. Solodkova L.N., Kudryavtsev V.N. *Elektroliticheskoe khromirovaniye* [Electrolytic chrome plating]. Moscow: Globus, 2007, 191 p. (In Russ.)
 13. Lozano-Morales A., Renz R.P., Fortman J.J., Taylor E.J. Electrically Mediated Process for Functional and Decorative Trivalent Chromium Electroplating: An Alternative to Hexavalent Chromium. *ECS Transactions*, 2007, vol. 6 (9), pp. 52-61.
 14. Smulders V., Simic N., Gomes A.S.O., Mei B., Mul G. Electrochemical formation of Cr(III)-based films on Au electrodes. *Electrochimica Acta*, 2019, vol. 296, pp. 2115-2121.
 15. L. Bükker, R. Bottcher, M. Leimbach, T. Hahne, R. Dickbreder, A. Bund. Influence of carboxylic acids on the performance of trivalent chromium electrolytes for the deposition of functional coatings. *Electrochimica Acta*, 2022, vol. 411, number 140054.
 16. Solovieva N.D. *Strukturnye prevrashcheniya v obyeme rastvora i ikh vliyanie na protsessy, protekayushchie na mezhfaznoy granitse: avtoreferat dis. ... doktora khimicheskikh nauk* [Structural transformations in the bulk solution and their effect on interfacial processes: Extended abstract of doctoral dissertation]. Saratov, 2003, 39 p.
 17. Moskvicheva E.V. *Resursosbergayushchie protsessy kak osnova ekologicheskikh chistykh tekhnologiy galvanicheskogo khromirovaniya iz vodnykh i nevodnykh sred: avtoreferat dis. ... doktora tekhnicheskikh nauk* [Resource-saving processes as a basis for environmentally friendly technologies of chrome electroplating based on the use of aqueous and non-aqueous media: Extended abstract of doctoral dissertation]. Volgograd State Academy for Architecture and Civil Engineering. Moscow, 1998, 52 p.
 18. Krasikova V.L., Krasikov A.V. The mechanism of chromium electrodeposition as an instance of the mechanism of induced codeposition of metals. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2020, vol. 56, no. 6, pp. 494-499. (In Russ.)
 19. Danilov F.I., Protsenko V.S., Gordienko V.O. Electrode processes during electrodeposition of chromium-carbon coatings from solutions of Cr(III) salts with additions of carbamide and formic acid. *El-*

ektrokhimiya [Electrochemistry], 2013, vol. 49, no. 5, pp. 536-545. (In Russ.)
20. Nevsky O.I., Ratnikov S.V., Kotov V.L., Balmasov A.V. The relationship between the polarization char-

acteristics and properties of phase films during chrome plating in fluoride electrolyte. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Chemistry and chemical technology], 2007 vol. 50, iss. 2, pp. 45-47. (In Russ.)

Поступила 26.08.2022; принята к публикации 05.09.2022; опубликована 26.09.2022
Submitted 26/08/2022; revised 05/09/2022; published 26/09/2022

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: ardashevdy@susu.ru. ORCID 0000-0002-8134-2525

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