

**Вячеслав ПРОЦЕНКО<sup>1</sup>, Ліна БОБРОВА<sup>1</sup>, Дмитро ГОЛУБЦОВ<sup>1</sup>,  
Сергій КОРНІЙ<sup>2</sup>, Анна КІТИК<sup>1</sup>, Фелікс ДАНИЛОВ<sup>1</sup>**

## **ЗАХИСНІ ХРОМОВІ ГАЛЬВАНОПОКРИТТЯ, ОСАДЖЕНІ З ЕЛЕКТРОЛІТУ НА ОСНОВІ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЕВТЕКТИЧНОГО РОЗЧИННИКА**

<sup>1</sup> Державний вищий навчальний заклад  
“Український державний хіміко-технологічний університет”  
просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005. E-mail: vprotsenko7@gmail.com  
<sup>2</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України,  
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060

**Vyacheslav PROTSENKO<sup>1</sup>, Lina BOBROVA<sup>1</sup>, Dmytro HOLUBTSOV<sup>1</sup>,  
Sergiy KORNIY<sup>2</sup>, Anna KITYK<sup>1</sup>, Felix DANYLOV<sup>1</sup>**

## **PROTECTIVE CHROMIUM COATINGS DEPOSITED FROM AN ELECTROLYTE ON THE BASIS OF A DEEP EUTECTIC SOLVENT**

<sup>1</sup> Ukrainian State University of Chemical Technology  
8, Gagarin Ave., Dnipro, 49005, Ukraine. E-mail: vprotsenko7@gmail.com  
<sup>2</sup> Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine,  
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine

### **ABSTRACT**

The electrodeposition of chromium from a Cr(III) plating bath on the basis of a deep eutectic solvent (DES) is reported. The bath contains choline chloride, chromium (III) chloride and water in 2.5:1:12 molar ratios. Water was added to the DES to increase the conductivity and decrease the viscosity of the fluid. The effects of current density and electrolyte temperature on current efficiency and surface appearance of coatings were established. Depending on electrolysis conditions, the current efficiency can achieve 38–43%. SEM investigation shows that the surface morphology of deposits depends on the thickness of coatings. With an increase in coatings thickness, the chromium electrodeposits become more defective, and a larger number of microcracks and micropores appear. The corrosion electrochemical behavior and protective properties of chromium coatings deposited on mild steel from the DES containing bath was investigated by means of linear voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The Nyquist diagrams of steel samples with chromium coatings were recorded and the proper equivalent circuit diagram was developed and analyzed. The equivalent circuit contains the charge-transfer resistances and constant phase elements (CPE) related to the electrochemical dissolution of chromium deposits and steel substrate through the pores in coatings, respectively. The effect of the deposits thickness on the electrochemical parameters was determined. The highest resistances to corrosion damage of the chromium layer and mild steel substrate were achieved when the thickness of the deposit was about 5  $\mu\text{m}$ . At smaller or greater thickness, the chromium electrodeposits become more defective, and the corrosion stability and protective characteristics diminish.

**KEY WORDS:** *electrodeposition, trivalent chromium bath, deep eutectic solvents, corrosion, protective properties.*

### **ВСТУП**

Електроосадження хромових покриттів широко використовують у сучасній промисловості для підвищення поверхневої твердості, зносостійкості, для надання привабливих декоративних властивостей, для захисту від корозійного руйнування тощо. Під час електролітичного хромування все ще достатньо широко застосовують електроліти на основі сполук Cr(VI), які є надзвичайно токсичними і шкідливими. Наразі у Європейському Союзі заборонено використання технологій із застосуванням сполук Cr(VI). Інші індустріально розвинуті країни також суттєво обмежують використання сполук шестивалентного хрому. Таким чином, постає акту-

альна задача розробки нових процесів фінішної обробки поверхні, як альтернативи традиційному хромуванню [1].

Потенційним варіантом розв'язання цієї проблеми є розробка екологічно прийнятних електролітів хромування на основі сполук тривалентного хрому, які є менш токсичними і небезпечними [1, 2]. Однак використання водних електролітів на основі солей Cr(III) викликає низку ускладнень, пов'язаних зі специфічним характером хімічних властивостей комплексів Cr(III) у водному середовищі [3]. З огляду на цю обставину, великий інтерес викликають електроліти хромування на основі низькотемпературних евтектичних розчинників [4–6].

Низькотемпературні евтектичні розчинники (deep eutectic solvents, DESs) є рідкими системами іонної природи (фактично, різновидом іонних рідин), що отримані у результаті змішування у певному співвідношенні деяких індивідуальних органічних і(або) неорганічних речовин [7, 8]. Одним із компонентів DES є, як правило, галогенід четвертинної амонієвої основи (найчастіше використовують хлорид холіну), який у суміші є так званим акцептором водневого зв'язку. Іншим компонентом DES є або сіль металу, або так званий донор водневого зв'язку (багатоатомні спирти, карбонові кислоти, амід тощо) [7, 8]. У результаті утворення асоціатів за рахунок водневих зв'язків у системі формується евтектична суміш, температура затвердіння якої суттєво нижча, ніж температура затвердіння окремих компонентів. Крім того, відбувається повна електролітична дисоціація хлориду холіну.

Для DES, як і для традиційних іонних рідин, притаманні такі корисні властивості, як широке “електрохімічне вікно” (електрохімічна стабільність), відносно високі плинність і електропровідність (порівняно з органічними розчинниками), нелеткість, непальність. На відміну від інших типів іонних рідин, DES дешеві і доступні. Солі та оксиди багатьох металів добре розчиняються у DES. Цей комплекс цінних властивостей DES відкриває великі перспективи їх використання у процесах електрохімічної обробки поверхні [8, 9], в тому числі і для хромування [4–6, 10, 11].

Оскільки електрохімічні системи на основі DES тільки нещодавно стали предметом зацікавленості з боку дослідників, багато аспектів їх застосування залишаються ще не з'ясованими. Так, значний інтерес представляє встановлення корозійно-електрохімічної поведінки та захисної здатності хромових покриттів, осаджених із електролітів на основі низькотемпературних евтектичних розчинників. Розгляду цього питання і була присвячена дана робота.

## МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Електроосадження хромових покриттів здійснювали з електроліту, що містив холін хлорид, хром(III) хлорид і воду у молярних співвідношеннях 2.5:1:12 відповідно [11]. Методика приготування електроліту детально описана у попередніх публікаціях [10, 11].

Для електроосадження використовували зразки зі сталі (Ст 3,  $S = 1,77 \text{ cm}^2$ ), які після полірування, знежирення, декапування, ретельного промивання і висушування, закріплювали у полімерній касеті. Електролітичне осадження проводили за температури  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  за сталого значення катодної густини струму  $5 \text{ A/dm}^2$ . У якості анодів застосовували платинову сітку без розділення катодного й анодного просторів. Вихід за струмом та товщину покриттів визначали на підставі кулонометричних і гравіметричних вимірювань. Морфологію поверхні осаджених покриттів досліджували методом сканівної електронної мікроскопії (Zeiss EVO 40XVP).

Отримання вольтамперних залежностей та вимірювання електродного імпедансу виконували за допомогою потенціостата Reference 3000 (Gamry) у слабкокислому водному розчині  $0,1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ , значення рН якого доводили до 3 додаванням певної кількості сульфатної кислоти. Експерименти щодо оцінювання корозійно-електрохімічної поведінки та захисних властивостей покриттів здійснювали у термостатованій при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  триелектродній комірці з електродними просторами, розділеними скляною поруватою діафрагмою. Потенціали вимірювали відносно хлоридсрібного електрода порівняння і перераховували у шкалу стандартного водневого електрода. Допоміжний електрод – графітовий стрижень, площа поверхні якого суттєво перевищувала площу поверхні робочого електрода. Розчинений атмосферний кисень видаляли барботуванням через розчин електролітично отриманого очищеного водню. Робочий електрод (сталевий зразок із нанесеним хромовим покриттям) занурювали у агресивне середовище, витримували 20 min для встановлення стабільного

значення корозійного потенціалу і після цього починали електрохімічні вимірювання. Розгортку потенціалу при отриманні вольтамперних кривих здійснювали зі швидкістю 50 mV/s. Спектри електродного імпедансу визначали за стаціонарного корозійного потенціалу в інтервалі частот від 0,01 Hz до 100 kHz з амплітудою зміннострумової напруги 5 mV.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Вихід за струмом осадження хрому підвищується під час зростання катодної густини струму та при зниженні температури електроліту (табл. 1). При катодних густинах струму 10 A/dm<sup>2</sup> і більше поверхня стає вельми неоднорідною і шорсткою з “пригарами”. Таким чином, оптимальні для електроосадження густини струму знаходяться в інтервалі 3...7 A/dm<sup>2</sup>. Варіювання температурою не впливає суттєво на зовнішній вигляд покриттів. Втім, враховуючи, з одного боку, зниження виходу за струмом при зростанні температури, а, з іншого боку, можливість підвищити плинність і електропровідність при вищих температурах електроліту, ми вважаємо, що найбільш доцільно осаджувати покриття при температурах 40...50 °C.

Таблиця 1. Вплив густини струму на вихід за струмом за різних температур при тривалості електролізу 30 хв

Table 1. The effect of current density on current efficiency at various temperatures and electrolysis duration of 30 min

Катодна густина струму, A/dm <sup>2</sup>	Вихід за струмом, %			
	t = 30 °C	t = 40 °C	t = 50 °C	t = 60 °C
3	38,8	31,8	18,5	4,4
5	39,0	32,6	19,4	13,7
7	43,0	34,7	21,5	20,4
10	43,3	37,3	32,8	36,5

Вихід за струмом реакції осадження металу дещо знижується при зростанні тривалості електролізу (приблизно на 1...1,5% при підвищенні тривалості електролізу з 30 до 200 min), що, напевне, пов'язано з “розростанням” поверхні покриття під час електролізу.

SEM зображення покриттів, електроосаджених із електроліту на основі DES, наведені на рис. 1. Як видно з отриманих даних, на поверхні гальваноосадів присутня певна кількість пор і тріщин. Характерною особливістю морфології поверхні є наявність кратероподібних дефектів, які утворюються, напевне, внаслідок того, що пухирці водню, який виділяється разом із хромом, на певний час затримуються на поверхні і перешкоджають рівномірному заростанню металу по товщині. Очевидно, чим триваліший час електролізу (тобто вища середня товщина покриття), тим глибшими повинні бути ці кратери, що і підтверджується даними SEM. Таким чином, збільшення товщини осаду сприяє утворенню більш неоднорідної поверхні.

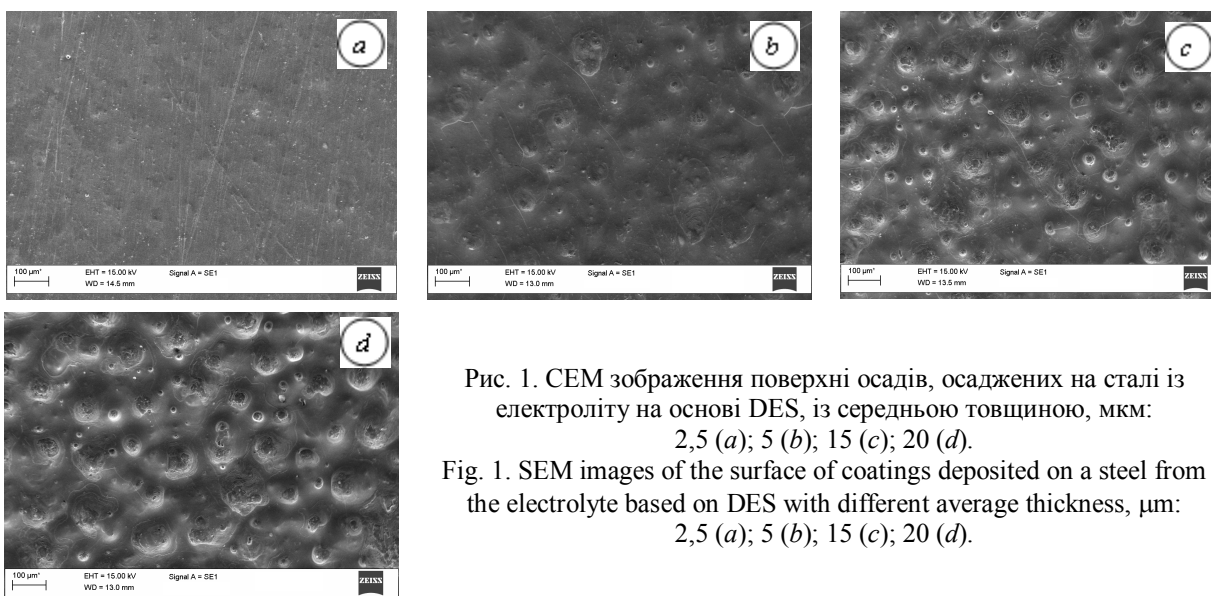


Рис. 1. SEM зображення поверхні осадів, осаджених на сталі із електроліту на основі DES, із середньою товщиною, мкм: 2,5 (a); 5 (b); 15 (c); 20 (d).

Fig. 1. SEM images of the surface of coatings deposited on a steel from the electrolyte based on DES with different average thickness, µm: 2,5 (a); 5 (b); 15 (c); 20 (d).

На рис. 2 наведені вольтамперні криві, що характеризують корозійно-електрохімічну поведінку хромових осадів, нанесених на сталеву основу. Анодне розчинення сталі у використаному агресивному середовищі відбувається у широкому інтервалі потенціалів з піком струму, що відповідає  $\approx 0,4$  V. Присутність хромового шару знижує анодний струм розчинення сталі, оскільки цей процес може відбуватися лише у дефектах покриття (наскрізні тріщини, пори), а хром не піддається активному розчиненню у цьому середовищі (знаходиться у пасивному стані). У такому випадку захисну здатність можна оцінити за допомогою наступного рівняння:

$$DP = \frac{i_0 - i}{i_0} \cdot 100\%,$$

де  $DP$  – захисна здатність,  $i_0$  – максимальна густина струму анодного розчинення сталі без покриття,  $i$  – густина струму розчинення сталі крізь дефекти хромового покриття.

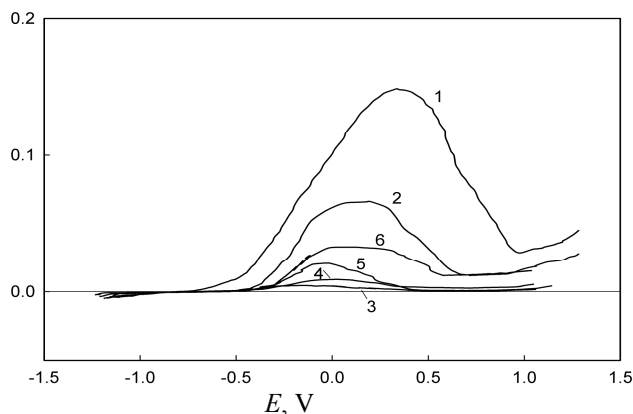


Рис. 2. Вольтамперні залежності анодного розчинення сталі ( $I$ ) та сталевих зразків із осадженими шарами хрому з товщиною, мкм: 2 – 2,5; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20.

Fig. 2. Voltammograms of anodic dissolution of steel (1) and steel samples with deposited chromium layers with different average thickness,  $\mu\text{m}$ : 2 – 2,5; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20.

Обчислені значення захисної здатності наведені у табл. 2. При мінімальній із досліджених товщині хромового гальванопокриття ( $2,5\mu\text{m}$ ) спостерігається відносно низька захисна здатність (56 %), що, напевне, зумовлено наявністю великої кількості наскрізних тріщин і пор, у яких сталева основа піддається контакту із агресивним середовищем. При підвищенні товщини до  $5\mu\text{m}$  наскрізні дефекти зникають (заростають) і захисна здатність підвищується до 98 %. Однак подальше зростання товщини осаду призводить до поступового зниження захисної здатності, очевидно, внаслідок зазначеного вище підвищення ступеня дефектності покриттів (утворення кратерів, що сприяє розтріскуванню і відповідному зниженню захисної здатності покриттів).

Таблиця 2. Захисна здатність хромових покриттів різної товщини

Table 2. The degree of protection of chromium coatings with different thickness

Товщина хромового покриття, $\mu\text{m}$	Захисна здатність, %
2,5	56
5	98
10	94
15	86
20	78

Для отримання детальнішої інформації щодо закономірностей корозійного процесу використали метод вимірювання електродного імпедансу. Годографи імпедансу сталевих зразків із хромовим гальванопокриттям, отримані при стаціонарному корозійному потенціалі, наведені на рис. 3, *a*. Для інтерпретації отриманих результатів запропонована еквівалентна схема заміщення (рис. 3, *b*). Ця еквівалентна схема, окрім омичного опору розчину ( $R_s$ ), містить поляризаційний опір процесу розчинення хромового покриття ( $R_c$ ), поляризаційний опір розчинення сталевий підкладки крізь пори покриття ( $R_p$ ), а також відповідні елементи сталюї фази ( $CPE_c$  і  $CPE_p$ ). Обчислені значення параметрів еквівалентної схеми для різних товщин гальванопокриття зведені у табл. 3, де літерами  $Q$  та  $n$  позначені фактор пропорційності та безрозмірний параметр ступеня неоднорідності поверхні електрода у відповідних елементах сталюї фази.

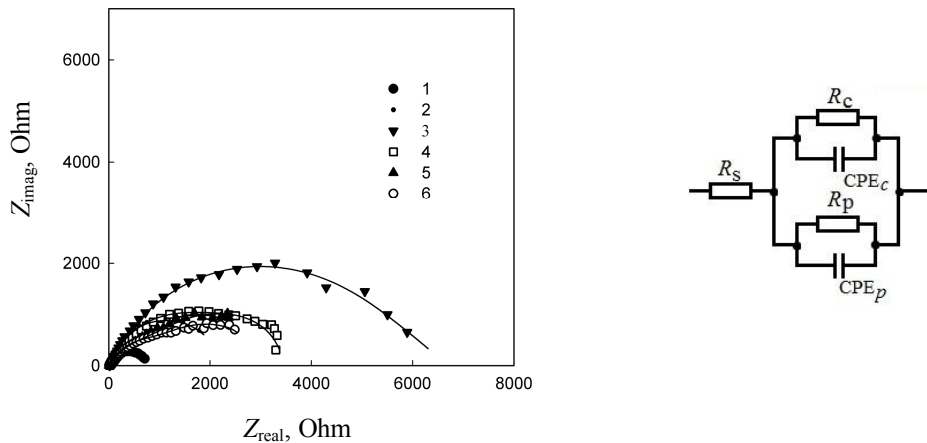


Рис. 3. *a)*: Залежності Найквіста для корозії сталевго електрода (1) та сталевих зразків із осадженими шарами хрому з товщиною, мкм: 2 – 2,5; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; *b)*: еквівалентна схема заміщення.

Fig. 3. *a)*: Nyquist plots of the corrosion of steel sample (1) and steel samples with deposited chromium layers with different average thickness,  $\mu\text{m}$ : 2 – 2,5; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; *b)*: equivalent circuit diagram.

Найбільше значення поляризаційного опору процесу корозії хрому спостерігається за товщини покриття  $\sim 5\mu\text{m}$ . При зменшенні або збільшенні товщини покриття поляризаційний опір корозії хрому знижується. Ці зміни добре корелюють із відповідними параметрами сталюї фази: тривкіше до корозії покриття характеризується меншими величинами  $Q_c$  та більшими  $n_c$ . Таким чином, менш розвинута та більш однорідна поверхня хрому виявляється тривкішою до корозійного руйнування.

Поляризаційний опір процесу корозії сталевї підкладки ( $R_p$ ) суттєво знижується навіть при найменшій із досліджених товщині покриття ( $2,5\mu\text{m}$ ), що, очевидно, пояснюється зменшенням частки поверхні сталі, яка контактує з агресивним середовищем (тільки у наскрізних порах і тріщинах). Це добре корелює з відповідним зниженням значення  $Q_p$ , яке безпосередньо пов'язане з істинною площею поверхні електрода, що бере участь у електрохімічній реакції. Найменші величини  $R_p$  і  $Q_p$  (при товщині осаду приблизно  $5\mu\text{m}$ ) вказують на найвищу захисну здатність покриття. Подальше зростання товщини призводить до збільшення кількості дефектів, утворення пор, тріщин, кратерів, розтріскування покриття, що відбивається на зменшенні поляризаційного опору корозії сталевї основи, тобто у погіршенні захисної здатності. Ці результати добре узгоджуються із визначенням захисної здатності, визначеної методом лінійної вольтамперометрії (табл. 2), та з оцінкою ступеня дефектності морфології поверхні покриттів (SEM мікроскопія).

Таблиця 3. Параметри еквівалентної схеми  
Table 3. The parameters of the equivalent circuit

Товщина хромового осаду, $\mu\text{m}$	$R_s$ , Ohm	Параметри корозії хромового осаду			Параметри корозії сталевї основи крізь пори та тріщини		
		$R_c$ , Ohm·cm <sup>2</sup>	$Q_c \cdot 10^6$ , Sm·s <sup>n</sup> ·cm <sup>-2</sup>	$n_c$	$R_p$ , Ohm·cm <sup>2</sup>	$Q_p \cdot 10^3$ , Sm·s <sup>n</sup> ·cm <sup>-2</sup>	$n_p$
–	10,5	–	–	–	748	2010	0,650
2,5	10,5	940	1180	0,675	2199	4,09	0,700
5	10,0	5050	39	0,959	3595	0,73	0,998
10	10,3	2310	200	0,807	3100	2,5	0,997
15	10,4	1010	680	0,795	2500	2,9	0,800
20	10,2	950	780	0,755	2200	3,9	0,500

## ВИСНОВКИ

Показана можливість електрохімічного осадження хромових покриттів з електроліту на основі нового типу іонних рідин – низькотемпературного евтектичного розчинника. Дослідже-

но вплив товщини покриття на корозійну тривкість і захисну здатність хромових осадів, нанесених на сталеву основу. Виявлено, що найвища захисна здатність (приблизно 98 %) досягається при середній товщині хромового покриття 5  $\mu\text{m}$ . Збільшення або зменшення товщини призводить до утворення дефектніших покриттів (більша кількість наскрізних пор, тріщин, розтріскування осаду), що закономірно знижує і корозійну тривкість хромових осадів, і їх захисні властивості.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Protsenko V.S., Danilov F.I. Chromium electroplating from trivalent chromium baths as an environmentally friendly alternative to hazardous hexavalent chromium baths: comparative study on advantages and disadvantages // *Clean Technol. Environ. Policy*. – 2014. – V. 16. – P. 1201–1206.
2. A favorable chromium coating electrodeposited from Cr(III) electrolyte reveals anti-wear performance similar to conventional hard chromium / Liang A., Li Y., Liang H., Ni L., Zhang J. // *Mater. Let.* – 2017. – V. 189. – P. 221–224.
3. Effect of Cr(III) solution chemistry on electrodeposition of chromium / Surviliene S., Nivinskiene O., Cesuniene A., Selskis A. // *J. Appl. Electrochem.* – 2006. – V. 36. – P. 649–654.
4. Ferreira E.S.C., Pereira C.M., Silva A.F. Electrochemical studies of metallic chromium electrodeposition from a Cr(III) bath // *J. Electroanal. Chem.* – 2013. – V. 707. – P. 52–58.
5. Zhang J., Gu C., Tong Y., Gou J., Wang X., Tu J. Microstructure and corrosion behavior of Cr and Cr–P alloy coatings electrodeposited from a Cr(III) deep eutectic solvent // *RSC Adv.* – 2015. – Iss. 87. – P. 71268–71277.
6. Sun L., Brennecke J.F. Characterization of Imidazolium Chloride Ionic Liquids Plus Trivalent Chromium Chloride for Chromium Electroplating // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2015. – V. 54. – P. 4879–4890.
7. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures / A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah // *Chem. Commun.* – 2003. – P. 70–71.
8. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114. – P. 11060–11082.
9. Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids / Abbott A.P., El Ttaib K., Ryder K.S., Smith E.L. // *Trans. Inst. Met. Finish.* – 2008. – V. 86. – P. 234–240.
10. Bobrova L.S., Danilov F.I., Protsenko V.S. Effects of temperature and water content on physicochemical properties of ionic liquids containing  $\text{CrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  and choline chloride // *J. Mol. Liq.* – 2016. – V. 223. – P. 48–53.
11. Protsenko V.S., Bobrova L.S., Danilov F.I. Physicochemical properties of ionic liquid mixtures containing choline chloride, chromium(III) chloride and water: effects of temperature and water content // *Ionics.* – 2017. – V. 23. – P. 637–643.