

УДК 621.35

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.4.1/27>**Михайлов Д.О.**Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»**Штефан В.В.**Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»**Кануннікова Н.О.**Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМАТИКИ ТЕХНОЛОГІЙ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ ХРОМОВИХ ПОКРИТТІВ

У статті висвітлено сучасний стан розробки технологій електрохімічного осадження хромових покриттів із тривалентних електролітів, які розглядаються як екологічно безпечна альтернатива токсичним розчинам на основі Cr(VI) . Розкрито основні труднощі, пов'язані з оптимізацією складу електролітів і параметрів осадження, що визначають морфологію, структуру, тріщинуватість, товщину шару та експлуатаційні властивості покриттів. Проведено порівняльний аналіз хлоридних, сульфатних, комплексних, змішаних та DES-електролітів, які забезпечують різні типи морфології (гладка, зерниста, дендритна, вузлова) залежно від умов процесу. Проаналізовано вплив режимів осадження – постійного струму (DC), ступінчатого (Stepped DC), імпульсного (PC), мікроімпульсного – на формування хромових шарів з бажаними характеристиками. Показано, що використання імпульсних режимів сприяє зниженню тріщинуватості, підвищенню щільності та однорідності покриттів. Узагальнено ефекти різних добавок, а саме таких як: комплексоутворювачі (гліцин, сечовина, цитрати, формиати), органічні сполуки (сахароза, сахарин) та поверхнево-активні речовини (SDS), які впливають на розмір кристалітів, гладкість поверхні та електрохімічну поведінку. Окрему увагу приділено впливу температури й рН на фазовий склад і структурну стабільність хромових осадів. Встановлено, що підвищення температури сприяє кристалізації, однак знижує твердість, тоді як при низькому рН формуються аморфні структури. Наведено приклади складів електролітів, які забезпечують високу корозійну стійкість, низьку густину струму корозії та високі механічні властивості. Проаналізовано взаємозв'язок між морфологією, структурою покриттів та експлуатаційними характеристиками залежно від умов формування. Отримані результати можуть бути використані для розробки ефективних та екологічно безпечних процесів тривалентного хромування з контрольованими характеристиками покриттів, що задовольняють сучасні вимоги до зносостійкості й антикорозійного захисту.

Ключові слова: електроосадження, хромування, корозійна стійкість, структура покриття, імпульсний режим електролізу.

Постановка проблеми. Хромові покриття, отримані методом електроосадження, широко застосовуються завдяки своїм високим експлуатаційним характеристикам, зокрема твердістю, стійкістю до корозії й зносу, а також декоративним властивостям. Протягом тривалого часу основою для їх отримання залишаються електроліти на основі шестивалентного хрому. Проте токсичність сполук Cr(VI) , їх канцерогенний вплив та складність утилізації перетворюють

такі технології на екологічно й технологічно небезпечні [1, 2].

У зв'язку з посиленням екологічних вимог та необхідністю мінімізації шкідливих викидів, зростає інтерес до альтернативних систем на основі тривалентного хрому, іонних рідин, глибоких евтектичних розчинників, а також водно-органічних середовищ. Одночасно виникає потреба в розробці режимів осадження, які б дозволяли отримувати щільні, тріщиностійкі й однорідні

покриття зі стабільними фізико-хімічними властивостями [3–5].

Незважаючи на активні дослідження в цій галузі, досі зберігається низка нерозв'язаних проблем, серед яких – відсутність універсального електроліту, складність забезпечення відтворюваної структури, обмежена контрольованість морфології покриттів, а також неузгодженість між режимами осадження і кінцевими функціональними властивостями. Актуальним є комплексний підхід до аналізу впливу електролітного складу, температури, рН, режимів струму та функціональних добавок на процес формування покриття. Такий підхід дозволить удосконалити технологію та розширити її практичне застосування в умовах сучасних екологічних стандартів [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Проблематика вдосконалення технологій електрохімічного осадження хромових покриттів активно досліджується впродовж останніх десятиліть у контексті заміни токсичних сполук шестивалентного хрому на більш безпечні альтернативи. У наукових публікаціях [6, 7] особлива увага приділяється застосуванню електролітів на основі тривалентного хрому (Cr(III)), зокрема хлоридних та сульфатних, а також розробці водно-органічних і глибоких евтектичних середовищ (DES).

Згідно з даними [6–8], ефективність покриттів, отриманих з електролітів на основі Cr(III), значною мірою залежить від присутності комплексоутворювачів, органічних добавок і ПАВ, які впливають на морфологію, ступінь кристалічності, тріщинуватість та однорідність шару. Встановлено, що застосування гліцину, сечовини, цитратів та інших комплексоутворювальних агентів дозволяє отримувати щільні покриття зі зниженою пористістю й підвищеною твердістю, хоча проблема стабільності електроліту та контрольованості структури залишається актуальною.

У низці робіт [9–11] розглянуто вплив режимів електроосадження на формування хромових покриттів. Порівняння постійного, імпульсного та мікроімпульсного струму вказує на переваги останніх у досягненні високих протикорозійних властивостей та зниженні дефектності покриттів. Імпульсні режими дозволяють контролювати розмір кристалів, зменшувати напруження та уникати утворенню тріщин.

Окрему увагу приділено впливу температури й рН електроліту на фазовий склад і морфологію покриттів [5, 7]. Підвищення температури сприяє кристалізації та зменшенню твердості покриття, тоді як контроль рН дозволяє регулювати фазову

стабільність і електрохімічну поведінку сформованих плівок. При цьому значення рН нижче 3, як правило, веде до формування аморфних структур з обмеженими протикорозійними властивостями [12–16].

Незважаючи на помітний прогрес у цьому напрямі, в літературі наявна фрагментарність підходів до системної оцінки взаємозв'язку між складом електроліту, режимами осадження та властивостями хромових покриттів [17–22]. Такий факт обумовлює необхідність узагальнення наявних даних та подальших досліджень у напрямі створення екологічно безпечних і технологічно стабільних систем електроосадження хрому.

Постановка завдання. Метою дослідження є систематизація експериментальних даних щодо впливу складу електроліту, температури, рН та режиму електроосадження на структуру, морфологію, тріщинуватість, твердість і протикорозійні властивості хромових покриттів.

Виклад основного матеріалу. Тип електроліту є одним із ключових чинників, що визначають морфологію, тріщинуватість, структуру, товщину та протикорозійні властивості хромових покриттів. У цьому контексті досліджено за останні 5 років хлоридні та сульфатні електроліти, що містять різні комплекси хрому та легувальні компоненти (табл. 1).

Для електроосадження із електролітів № 1, 7–10 як метал-основу використовували мідь; для електролітів № 2, 3 – нержавіючу сталь; для електроліту № 4 – золото; для електролітів № 5, 6 – латунну пластину з нікелевим підшаром. Покриття, осаджені з електролітів на основі $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (№ 1, 2, 5, 7, 8, 10), мали різноманітну морфологію. Зокрема, електроліт № 1 забезпечує нанокристалічну структуру з різною поверхнею: матовою (DC), блискучою (Stepped DC), дзеркальною (PC). Найкращі захисні властивості у хлоридному середовищі досягнуті в режимі Stepped DC ($i_{\text{corr}} = 0,118 \text{ мА/дм}^2$), де спостерігалася мінімальне тріщиноутворення. Електроліт № 7 на основі евтектичного розчинника дає змогу регулювати морфологію покриття через вміст води. При 10% H_2O формувалась щільна структура з низькою корозійною густиною струму ($4,02 \cdot 10^{-6} \text{ А/дм}^2$ у 3,5% NaCl), що свідчить про високі захисні властивості.

Електроліт № 2 з додаванням AlCl_3 забезпечує формування аморфного шару з підвищеною твердістю ($13 \pm 1,7 \text{ ГПа}$), однак наявність наскрізних тріщин негативно впливала на захисні властивості покриття.

Таблиця 1

Склад електролітів, умови осадження та властивості отриманих хромових покриттів

№	Склад електроліту	Режим формування хромових покриттів	Характеристики покриття	Літера-тура
1	106,58 г/л $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30,03 г/л $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 5,96 г/л $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 33,28 г/л $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 26,75 г/л NH_4Cl 9,27 г/л H_3BO_3 29,22 г/л NaCl	$j = 12 \text{ A/дм}^2$ $t = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ $\tau = 120 \text{ хв}$ Відстань анод-катод = 20 мм Рух електроліту = 150 об/хв	Матовий сірий (DC), блискучий (Stepped DC), яскравий блискучий (PC) колір. I_{corr} : DC – 0,147 мА/дм ² . Stepped DC – 0,118 мА/дм ² , PC – 0,249 мА/дм ² . Структура нанокристалічна. Твердість $\approx 3380 \text{ N/мм}^2$.	[10]
2	$\text{CrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гліцин, NaCl , $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$t = 50\text{-}55 \text{ }^\circ\text{C}$ $\tau = 1 \text{ мкм/хв}$ $\text{pH} = 0\text{-}2$	Аморфна структура. Твердість $13 \pm 1,7 \text{ ГПа}$. Тріщини по всій товщині шару. Товщина шару хрому 40–100 мкм.	[11]
3	235 г/л $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30,03 г/л $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 99,96 г/л $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 42,61 г/л Na_2SO_4 20 г/л HCOOH 30,91 г/л H_3BO_3 0,08 г/л $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaSO}_4$	$j = 25 \text{ A/дм}^2$ $t = 30, 50, 60, 70, 80 \text{ }^\circ\text{C}$ $\tau = 60 \text{ хв}$ $\text{pH} = 1,9$	З підвищенням температури структура переходить до кристалічної, зменшується твердість (з 750 до 350 HV) і товщина покриття (з 11,1 до 4,2 мкм).	[12]
4	Вода Milli-Q, 96 % H_2SO_4 , 60 % HClO_4 , 99,995 % Na_2SO_4 , 99,99 % гідрат перхлорату натрію, 30 % NaOH , 35 % H_2O_2 , $(\text{CrOHSO}_4)_2 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$U = -0,3 \text{ В}, -0,5 \text{ В}, -0,75 \text{ В},$ $-0,95 \text{ В}$ $\tau = 30 \text{ хв}$ $\text{pH} = 2,5$ t – кімнатна	Структура аморфна. Тип окисдно-гідроксидна плівка. Плівка стабільна при високому локальному pH.	[13]
5	107 г/л $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 67 г/л HCOOK 14 г/л CH_3COONa 49 г/л H_3BO_3 75 г/л KCl 53 г/л NH_4Cl 10 г/л NH_4Br	$j = 10 \text{ A/дм}^2$ $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ $\tau = 4 \text{ хв}$ $\text{pH} = 2,5\text{-}3,3$ (регулювався HCl і NaOH)	Покриття без тріщин. Структура більш аморфна, розмір кристалітів $\approx 1,8 \text{ нм}$. У середовищі 0,01 М NaCl : $E_{\text{corr}} = -0,08 \text{ В}$ та $j_{\text{pass}} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ мА/см}^2$	[14]
6	143 г/л $\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2$ 103 г/л $\text{HOC}(\text{COONa})$ $(\text{CH}_2\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,01 г/л NH_2CSNH_2 50 г/л H_3BO_3 110 г/л Na_2SO_4 90 г/л K_2SO_4 2 г/л $\text{C}_7\text{H}_4\text{NNaO}_3\text{S}$	$j = 10 \text{ A/дм}^2$ $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ $\tau = 15 \text{ хв}$ $\text{pH} = 3$ (регулювався NaOH та H_2SO_4 10%)	Покриття без тріщин. Структура нанокристалічна, більш кристалічна, розмір кристалітів $\approx 9,3 \text{ нм}$. У середовищі 0,01 М NaCl : $E_{\text{corr}} = +0,003 \text{ В}$ $j_{\text{pass}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ мА/см}^2$	[14]
7	0,4 М $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 М Холін хлорид 2 М етиленгліколь 0–30 мас. % H_2O	$j = 15 \text{ A/дм}^2$ $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ $\tau = 15 \text{ хв}$ Швидкість перемішування 400 об/хв	0–10% H_2O – пориста дендритна структура, 15–25% – щільна вузлова, 30% – гладка з тріщинами. Без H_2O – аморфна. Тріщини з'являються при 30%. $I_{\text{corr}} = 4,02 \cdot 10^{-6} \text{ A/дм}^2$ (10% H_2O).	[15]
8	0,3 М $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 М форміат амонію 0,03 М KBr 0,5 М KCl 0,5 М $\text{B}(\text{OH})_3$ 0,01, 0,02, 0,03 М $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	$j = 10 \text{ A/дм}^2$ $\tau = 15 \text{ хв}$ $t = 10^\circ\text{C}, 0^\circ\text{C}, -5^\circ\text{C}$	Без сахарози – численні тріщини. При 0,02 М – тріщини зникають, при 0,03 М – знову з'являються. Найвищий $I_{\text{corr}} = 1,32 \cdot 10^{-6} \text{ A/дм}^2$ при $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ та 0,02 М сахарози.	[16]
9	0,50 М $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,50 М HCOOH 0,50 М $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 0,15 М $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 0,30 М Na_2SO_4 0,50 М H_3BO_3 10 г/л Додещилсульфат натрію	$j = 20 \text{ A/дм}^2$ $\tau = 60 \text{ хв}$ $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{pH} = 1,5$	Сріблясто-сірий блискучий колір. Кристалічна вузлова структура, щільна однорідна поверхня з мікротріщинами. Швидкість корозії – 0,024 мм/рік (0,5 М $\text{KCl} + \text{HCl}$, pH 5), $E_{\text{corr}} = 0,585 \text{ В}$. Твердість $\sim 1050 \text{ HV}$.	[17]
10	10 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10 г/л $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 96,48 г/л $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 76,85 г/л $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 107,1 г/л $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 61,83 г/л H_3BO_3 0,2 г/л дисульфат натрію	$\tau = 30 \text{ хв}$ $t = 25\text{-}35 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{pH} = 3\text{-}3,5$ Режим DC: $j = 100\text{-}300 \text{ мА/см}^2$ Режим PC: $j = 300\text{-}600 \text{ мА/см}^2$ $T_{\text{on}} = 0,8\text{-}16 \text{ мс}$, $T_{\text{off}} = 1,2\text{-}24 \text{ мс}$	DC – темна шорстка поверхня, низька корозійна стійкість. PC – гладка, блискуча, малопориста. Без тріщин при $\text{Cr} \leq 24 \%$, при $>24 \%$ – тріщини й погіршення захисту. $E_{\text{corr}} = -442 \text{ мВ}$, $I_{\text{corr}} = 37 \text{ нА/см}^2$ (в 3,5 % NaCl). Твердість: $\sim 950 \text{ HV}$ (24,6 % Cr), $\sim 730 \text{ HV}$ (11,2 % Cr).	[18]

Електроліти на основі сульфатів хрому (№ 3, № 4, № 6, № 9) демонструють різноспрямовану поведінку залежно від температури, рН та присутності органічних і неорганічних добавок. При осадженні покриття із електроліту № 3 на сталь 304L спостерігалось поступове перетворення морфології від аморфної до кристалічної зі зростанням температури. Найвищі захисні властивості зафіксовано в інтервалі 70–80 °С, де потенціал прориву становив 436,2 мВ [12]. Електроліт № 6 з $\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_2$ і тіосечовиною формував нанокристалічні вузлові покриття з нижчою протикорозійною властивістю порівняно з аморфними покриттями з хлоридного електроліту № 5. Сульфатний електроліт (№ 4) також утворював аморфні оксидно-гідроксидні плівки, стабільні за високого локального рН.

Склад електроліту, зокрема наявність ПАР, комплексоутворювачів і органічних сполук, визначає морфологію, структуру та захисні властивості покриття. Гліцин у електролітах № 1 і № 2 сприяє формуванню нанокристалічних або аморфних плівок; у № 1 отримано покриття з твердістю $\sim 3380 \text{ Н/мм}^2$ і задовільною захисною стійкістю [10], у № 2 – аморфне, але з наскрізними тріщинами [11]. Сечовина в електролітах № 3 і № 9 забезпечила щільну кристалічну структуру. Для № 9 у поєднанні з мурашиною кислотою сформовано вузлову морфологію з твердістю $\sim 1050 \text{ НВ}$ і корозійною швидкістю 0,024 мм/рік [16].

Форміати калію (№ 5) та амонію (№ 8) виступали стабілізаторами структури. У № 8 додавання 0,02 М сахарози усувало тріщини й знижувало струм корозії до $1,32 \cdot 10^{-6} \text{ А/дм}^2$ [16]. Цитратний електроліт № 10 з лимонною кислотою і цитратом натрію забезпечував блискуче дрібнокристалічне покриття за імпульсного струму, оптимально – при $\leq 24\%$ Cr [18]. Введення ПАР (SDS у № 9–10) покращувало змочування, зменшувало розмір кристалів і сприяло формуванню рівномірного покриття з твердістю до $\sim 950 \text{ НВ}$ [18]. Сахарин у № 6 сприяє формуванню нанокристалічного шару, хоча захисні властивості поступалися хлоридним покриттям [14]. У № 8 сахароза діяла вибірково: при 0,02 моль/л тріщини зникали, при 0,03 моль/л – знову з'являлися, що вимагає точного контролю її концентрації [16].

Режим осадження суттєво впливає на структуру, товщину, твердість і антикорозійні властивості покриттів. У зразку № 1 DC давав матову поверхню з мікротріщинами, тоді як Stepped DC і PC – блискучі, без тріщин [10]. У зразку № 10 DC призводив до шорсткого шару з низькою корозій-

ною стійкістю, що підтверджує перевагу імпульсних режимів [18]. Stepped DC (зразок № 1) забезпечив найкращу корозійну стійкість у 3,5 % NaCl ($i_{\text{corr}} = 0,118 \text{ мА/дм}^2$) і високу адгезію ($L_c = 21 \pm 4$), при збереженні наноструктури з мінімальною тріщинуватістю. Імпульсний режим (№ 1, № 10) сприяв утворенню щільних, блискучих покриттів без тріщин. Для № 10 оптимізація частоти (25–500 Гц) і $T_{\text{on}}/T_{\text{off}}$ зменшила пористість і розмір зерен (до 57 нм), покращивши I_{corr} (37 нА/см^2) та твердість ($\sim 950 \text{ НВ}$ при 24,6 % Cr). У зразку № 10 короткі імпульси ($T_{\text{on}} = 0,8\text{--}16 \text{ мс}$, $T_{\text{off}} = 1,2\text{--}24 \text{ мс}$) забезпечили щільне, однорідне покриття з контрольованою твердістю й розміром кристалів. Оптиміальні властивості досягались при $\text{Cr} \leq 24\%$; перевищення викликало тріщини [18].

Зростання температури електроліту зазвичай підвищує кристалічність покриття, знижує твердість і тріщинуватість. У зразку № 3 тріщини спостерігались при 30–60 °С ($\sim 750 \text{ НВ}$), але зникали при 70–80 °С ($\sim 350 \text{ НВ}$), що супроводжувалось підвищенням потенціалу прориву до 436,2 мВ [12]. У № 6 оптимальна температура – 60 °С, хоча протикорозійні властивості поступалися хлоридному № 5 при 30 °С [14]. У № 8 мінімальна тріщинуватість і найнижчий струм корозії у 3,5 % NaCl досягались при -5 °С та 0,02 М сахарози [16].

Значення рН визначає фазову стабільність і структурні властивості покриття. При рН 0–2 (№ 2, № 3) утворювались аморфні шари з тріщинами та низькою стабільністю. У № 5 (рН 2,5–3,3) отримано тріщиностійке аморфно-нанокристалічне покриття з високими протикорозійними властивостями ($E_{\text{сорт}} -0,08 \text{ В}$ у 0,01 М NaCl, $-0,412 \text{ В}$ у буфері, рН = 8,4) [14]. У № 4 (рН 2,5) стабілізувалась оксидно-гідроксидна плівка навіть при низьких потенціалах [13].

Хромові покриття демонструють аморфну, нанокристалічну, вузлову, зернисту, дендритну та гладку морфологію залежно від складу електроліту, режиму осадження, температури, рН і добавок. Аморфні шари (№ 2–5, № 7) мають високу твердість (до 13 ГПа) при наявності тріщин і пористості. Нанокристалічні структури (№ 1, № 6) забезпечують високу твердість ($\sim 3380 \text{ Н/мм}^2$), адгезію та щільність. Вузлова й зерниста морфологія (№ 7 при 15–25 % H_2O , № 9), що сприяє утворенню щільного шару без тріщин. Дендритна структура (№ 7, 0–10 % H_2O) супроводжується пористістю та зниженою захисною здатністю. Гладкі блискучі покриття (№ 7, № 10) утворювались при 30 % H_2O або імпульсному струмі, відзначаються декоратив-

ністю, але вимагають точного налаштування режиму [10–15, 17, 18].

Висновки. Імпульсні та мікроімпульсні режими осадження є найефективнішими для формування щільних, тріщиностійких покриттів із високою твердістю та низьким струмом корозії. Комплексоутворювачі, органічні добавки й ПАР додатково впливають на мікроструктуру та фазо-

вий склад. Проте для стабільного, відтворюваного й технологічно адаптивного хромування з тривалентних систем необхідні подальші дослідження щодо оптимізації складу електролітів, режимів і механізмів осадження. Результати аналізу можуть стати основою для створення нових технологічних рішень, орієнтованих на промислове застосування.

Список літератури:

1. Moran A., Hall T., Radhakrishnan R., et al. Improving the Wear Performance of Functional Trivalent Chromium Plating Via Pulse-Reverse Electrodeposition. *Surface Technology White Papers*. 2022. Vol. 109, No. 4. P. 1–13.
2. Shtefan V.V., Kanunnikova N.A., Leshchenko S.A. et al. Anodic dissolution of stainless steel in acid solutions. *Записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського*. 2019. Т. 30(69). № 2. Ч.2. С. 136–141.
3. Спосіб формування захисних оксидних покриттів на нержавіючій сталі: пат. 147835 Україна: МПК C25D11/34. № u202008156; заявл. 21.12.20; опубл. 16.06.21, Бюл. № 24. 4 с.
4. Shtefan V., Kanunnikova N., Zuyok V. Comparative evaluation of microstructure and electrochemical, high-temperature corrosion rates of titanium- and aluminum-modified black chromium coatings on AISI 304 stainless steel. *Surface and Coatings Technology*. 2025. Vol. 497. Article No. 131706. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2024.131706
5. Dasque A., Gressier M., Menu M.-J., Taberna P.-L. Fabrication of a pH microsensor for local pH measurement during chromium electrodeposition from a trivalent chromium-based electrolyte. *Electrochemistry Communications*. 2022. Vol. 135. Article No. 107213. DOI: 10.1016/j.elecom.2022.107213
6. Edy J.E., McMurray H.N., Lammers K.R., de Voos A.C.A. Kinetics of corrosion-driven cathodic disbondment on organic coated trivalent chromium metal-oxide-carbide coatings on steel. *Corrosion Science*. 2019. Vol. 157. P. 51–61. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.04.037
7. Zhao H., Liu W., Li Q., Zhang B., Liu J., Yan C., Liu C. Mechanism of Chromium Electrodeposition from Cr(III) Baths on Nickel and Chromium Electrode Surfaces. *International Journal of Electrochemical Science*. 2020. Vol. 15, No. 9. P. 8979–8989. DOI: 10.20964/2020.09.23
8. Chandrasekar M.S., Pushpavanam M. Pulse and Pulse Reverse Plating–Conceptual, Advantages and Applications. *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 53, No. 8. P. 3313–3322. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.11.054
9. Shtefan V.V., Balamut N.S., Kanunnikova N.A., Shcholakova A.S., Zuyok V.A., Grudnitskii V.V., Vasilenko R.L. Electrodeposition of chromoxide coatings from electrolytes modified with $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2022. No. 6(140). P. 131–137. DOI: 10.46813/2022-140-131
10. Meinhold V., et al. Electrodeposition of Thick and Crack-Free Fe-Cr-Ni Coatings from a Cr (III) Electrolyte. *Coatings*. 2022. Vol. 12, No. 1. P. 56. DOI: 10.3390/coatings12010056
11. Guillon R., et al. Mechanical Behaviour of Hard Chromium Deposited from a Trivalent Chromium Bath. *Coatings*. 2022. Vol. 12, No. 3. P. 354. DOI: 10.3390/coatings12030354
12. Okonkwo B. O., et al. Development and Optimization of Trivalent Chromium Electrodeposit on 304L Stainless Steel to Improve Corrosion Resistance in Chloride-Containing Environment. *Heliyon*. 2023. Vol. 9, No. 12. P. e22538. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e22538
13. Sharifi Z., et al. Mechanism of Cr(III)-Based Oxide-Hydroxide Film Electrodeposition in an Acidic Solution. *Electrochimica Acta*. 2024. Article ID: 145451. DOI: 10.1016/j.electacta.2024.145451
14. León J., et al. Corrosion Resistance of Electroplated Coatings Based on Chromium Trivalent-Baths. *Surface and Coatings Technology*. 2024. Article ID: 130616. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2024.130616
15. Lin T.-T. Effect of H_2O Addition on the Corrosion Resistance of Trivalent Chromium-Carbon Coatings Electrodeposited from Choline Chloride Deep Eutectic Solvent. *International Journal of Electrochemical Science*. 2021. Article ID: 211055. DOI: 10.20964/2021.10.42
16. Sheu H.-H. Effect of Saccharose Concentration and Temperature on the Internal Stress and Corrosion Resistance of Electroplated Chromium Coatings Prepared from Chromium (III) Bath. *International Journal of Electrochemical Science*. 2020. P. 2851–2862. DOI: 10.20964/2020.04.12
17. Tey E., et al. Electrodeposition of High Hardness and High Corrosion Resistance Cr-C Coating Using Trivalent Chromium Bath. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2025. DOI: 10.1007/s11665-025-10637-4
18. Firouzi-Nerbin H., Nasirpour F., Moslehifard E. Pulse Electrodeposition and Corrosion Properties of Nanocrystalline Nickel-Chromium Alloy Coatings on Copper Substrate. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 822. P. 153712. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.153712

19. Штефан В.В., Баламут Н.С., Кануннікова Н.О., Кобзев О.В. Імпульсний електроліз хромоксидного покриття на нержавіючій сталі. *Записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2022. Т. 33(72). № 3. С. 92–98. DOI: 10.32838/2663-5941/2022.3/15
20. Штефан В.В., Баламут Н.С., Кануннікова Н.О. Корозійні характеристики сталі 08X18H10/Cr·CrO_x·MO_y (M = Ti, Al, Si). *Colloquium-journal*. 2022. Т. 12(135). С. 27–30.
21. Shtefan V.V. Influence of Al(NO₃)₃ on the morphology of black chromium coating on AISI 304 steel. *Chemical technologies for reconstructing Ukraine in the war and post-war periods: monograph* / V.V. Shtefan, N.S. Balamut, A.S. Shcholkova. Riga, Latvia, 2023. P. 144–162. DOI: 10.30525/978-9934-26-329-3-8
22. Shtefan V.V. Structure and properties of chromium oxide coatings obtained by stationary and non-stationary electrolysis. *Resource- and energy-saving technologies in the chemical industry: monograph* / V.V. Shtefan, N.O. Kanunnikova, N.S. Balamut. Riga, Latvia, 2022. P. 72–84. DOI: 10.30525/978-9934-26-219-7-3

Mykhailov D.O., Shtefan V.V., Kanunnikova N.O. CURRENT STATE OF THE PROBLEMATICS OF THE TECHNOLOGY OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF CHROMIUM COATINGS

The article highlights the current state of development in technologies for electrochemical deposition of chromium coatings from trivalent electrolytes, which are considered an environmentally friendly alternative to toxic Cr(VI)-based solutions. The main challenges related to optimizing electrolyte composition and deposition parameters are outlined, as they determine the morphology, structure, crack formation, coating thickness, and performance properties. A comparative analysis is conducted of chloride, sulfate, complex, mixed, and deep eutectic solvents (DES) electrolytes, which result in various types of morphology (smooth, granular, dendritic, nodular) depending on the process conditions. The influence of different deposition modes including direct current (DC), stepped DC, pulse current (PC), and micro-pulse on the formation of chromium layers with desired characteristics is examined. It is demonstrated that pulse modes help reduce cracking and increase coating density and uniformity. The effects of various additives are summarized, including complexing agents (glycine, urea, citrates, formates), organic compounds (sucrose, saccharin), and surfactants (SDS), which influence crystallite size, surface smoothness, and electrochemical behavior. Special attention is given to the influence of temperature and pH on the phase composition and structural stability of chromium deposits. It is established that higher temperatures promote crystallization but reduce hardness, whereas lower pH values lead to the formation of amorphous structures. Examples of electrolyte compositions are provided that ensure high corrosion resistance, low corrosion current density, and excellent mechanical properties. The relationship between coating morphology, structure, and performance characteristics under varying formation conditions is analyzed. The obtained results can be used to develop effective and environmentally safe trivalent chromium plating processes with controlled coating characteristics that meet modern wear-resistance and anti-corrosion protection standards.

Key words: electrodeposition, chromium plating, corrosion resistance, coating structure, pulse electrolysis mode.

Дата надходження статті: 10.07.2025

Дата прийняття статті: 18.07.2025

Опубліковано: 27.10.2025