

УДК 544.65:621.357

*Ф.Й. Данилов, В.С. Проценко***ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ХРОМУ З ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВІ СПОЛУК Cr(III):  
ОГЛЯД****ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна**

Одним з актуальних завдань сучасної прикладної електрохімії є розробка процесів електроосадження хромових покриттів з електролітів на основі сполук тривалентного хрому. Важливість досліджень у цьому науковому напрямі визначається необхідністю щонайшвидшого розв'язання нагальної проблеми розробки альтернативи процесам хромування з використанням розчинів, що містять надзвичайно токсичні і шкідливі сполуки шестивалентного хрому. У даному літературному огляді розглядаються літературні дані стосовно основних трендів розвитку процесів хромування з електролітів, що містять сполуки Cr(III). Проаналізовані численні дані про кінетичні закономірності і механізм стадійного процесу розряду іонів тривалентного хрому. Охарактеризовано вплив добавок органічних речовин на електроосадження хрому. Систематизовані результати досліджень впливу умов електролізу та складів електроліту на вихід за струмом реакції осадження хрому, а також мікроструктуру та основні фізико-хімічні властивості утворюваних покриттів. Показано, що, як правило, процеси хромування з використанням екологічно прийнятних електролітів на основі Cr(III), за виходом за струмом реакції осадження металу, покрівельною здатністю та низкою властивостей гальваноосадів (корозійна стійкість, зносостійкість, мікротвердість, тощо) переважають процеси, засновані на електролітах, що містять сполуки Cr(VI). Зазначено, що важливою проблемою залишається розробка електролітів на основі тривалентного хрому, які б дозволяли осаджувати високоякісні товстошарові (товщиною не менше кількох десятків мікрометрів) покриття. Відзначено, що останніми роками значна увага приділяється розробці процесів хромування з використанням електролітів на основі іонних рідин і, насамперед, їх нового покоління – низькотемпературних евтектичних розчинників.

**Ключові слова:** електроосадження, хром, сполуки тривалентного хрому, кінетика, механізм, властивості покриттів, низькотемпературні евтектичні розчинники.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2020-129-2-4-29

**Вступ**

Серед процесів електролітичного осадження різноманітних металів і сплавів хромування займає особливе місце через низку унікальних властивостей одержуваних покриттів і специфічні особливості хімії та електрохімії сполук хрому. Хромові покриття, як правило, проявляють надзвичайно високу стійкість стосовно абразивного зношення та використовуються для зниження коефіцієнта тертя контактуючих пар машин і механізмів. Низький коефіцієнт тертя покриттів на основі хрому дозволяє застосовувати їх при виготовленні валів, поршневих кілець та аналогічних виробів. Окрім того, слід особливо відзначити високу мікротвердість хромо-

вих гальваноосадів: 1000–1100 кг/мм<sup>2</sup> і навіть вище [1,2]. Ця величина суттєво перевищує притаманну іншим електроосадженим металам і сплавам на їх основі.

Стандартний потенціал хрому є вельми негативним ( $E_{Cr^{3+}/Cr}^0 = -0,74$  В). Однак, внаслідок формування на поверхні хрому тонкого щільного і стабільного захисного оксидного шару, металевий хром пасивується у атмосферних умовах і є вельми стійким до корозії (у не дуже кислих середовищах). Захисний оксидний шар не тільки сприяє підвищенню корозійної стійкості, але й запобігає взаємодії з сірководнем та сульфідами і, тим самим, захищає поверхню від потемніння в умовах забрудненої промислової атмосфери

© Ф.Й. Данилов, В.С. Проценко, 2020

*F.I. Danilov, V.S. Protsenko*

(що є проблемою для срібних, нікелевих та мідних покриттів). Хром є стійким до розчинення у фосфатній, нітратній, концентрованій сульфатній, карбонових кислотах, «царській горілці», лужних розчинах. Однак, хром швидко кородує у розбавленій хлоридній кислоті, де захисна плівка легко руйнується.

Для блискучих хромових осадів характерна висока відбивна здатність, що зберігається протягом тривалого часу експлуатації. Це забезпечує можливість використання таких покриттів для декоративних цілей, при виготовленні рефлекторів, тощо.

Традиційно хромування використовується для одержання двох основних видів покриттів: захисно-декоративних і зносостійких [1]. В англійській літературі використовують дещо іншу, але близьку класифікацію: decorative chromium та hard chromium [3] (тобто, «твердий хром»). Очевидно, що такі класифікації видаються умовними і дещо спрощеними.

Як правило, товщина захисно-декоративних хромових гальванопокриттів не перевищує 3 мкм (зазвичай, до 1 мкм). Зносостійкі покриття використовують як для підвищення зносостійкості щойно виготовлених деталей, так і для відновлення габаритів зношених деталей після тривалої експлуатації. Їх товщина варіюється в залежності від призначення та сфери застосування у широких межах і становить, зазвичай, не менше 20–30 мкм [1,3].

Також слід згадати про так звані покриття «чорним хромом», які фактично є сумішшю металічною та оксидно-металічної фази і знаходять певні специфічні застосування [1].

Описані вище типи хромових електролітичних покриттів у промисловості протягом багатьох десятиліть одержували і продовжують отримувати з електролітів на основі сполук шестивалентного хрому. Слід вказати, що процес хромування у промисловому масштабі уперше був розроблений ще у 1920–1930 рр. минулого століття [4–10].

Хромовоокислі електроліти містять ~100–250 г/дм<sup>3</sup> хрому(VI) (у перерахунку на метал) [1]. Добре відомо, що сполуки хрому у ступені окиснення +6 є надзвичайно токсичними та шкідливими як для навколишнього середовища, так і для обслуговуючого персоналу. У наш час у зв'язку з підвищеною увагою до проблем охорони навколишнього середовища використання сполук Cr(VI) суворо обмежується у США, Європейському Союзі, Японії та інших промислово розвинутих країнах. Як приклад, вкажемо на

нормативні акти Європейського Союзу: директиву 2002/95/ЄС «Restriction of Hazardous Substance» [11], директиву 2002/96/ЄС «Waste Electrical and Electronic Equipment», що вступили в дію 1 липня 2006 року, а також директиву 2000/53/ЄС «End of Life Vehicle» (остаточно вступила в дію у липні 2007 року). У цьому зв'язку слід вказати, що відповідно до класифікації міжнародного агентства вивчення раку International Agency for Research on Cancer (IARC) сполуки Cr(VI) віднесені до першої групи, що становлять найбільшу небезпеку для здоров'я людини [12]. Токсична, мутагенна та канцерогенна активність сполук шестивалентного хрому приблизно в 500 разів вища, ніж у сполук хрому у тривалентному стані [13].

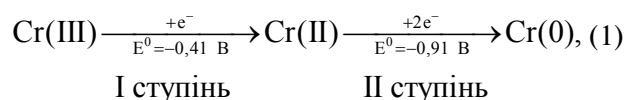
Звичайно, що негативний ефект від використання електролітів хромування на основі сполук шестивалентного хрому може бути певною мірою знівелюваний шляхом зниження концентрації хромового ангідриду у розчині та оптимальним підбором складу інших компонентів електроліту та режимів електролізу [14–20]. Втім остаточне розв'язання проблеми «шестивалентного хрому» у гальванохімічних технологіях можливе тільки при повній відмові від його використання. Саме тому розробка процесів хромування електролітів на основі солей Cr(III) як альтернативи екологічно небезпечним процесам, що передбачають використання сполук Cr(VI), є однією з основних задач сучасної гальванохімії [21].

Зазначимо, що систематичні дослідження, спрямовані на розробку процесів і технологій хромування з електролітів, що містять сполуки тривалентного хрому, здійснюються вже більше, ніж півстоліття [22–39]. У даному огляді автори поставили перед собою задачу охарактеризувати насамперед ті роботи, що були опубліковані протягом останніх двадцяти років (2001–2019 рр.). Окремі, більш ранні дослідження згадуються вибірково і несистематично. Розглянуто основні закономірності кінетики та механізму процесу електроосадження хрому, описані типові електроліти хромування, режими електролізу та їх вплив на параметри електроосадження та мікроструктуру і властивості одержуваних покриттів. Особлива увага приділена закономірностям електроосадження з іонних рідин та їх новітніх аналогів. В даному огляді ми не розглядали численні роботи, що стосуються електроосадження сплавів хрому (окрім деяких досліджень, присвячених формуванню сплавів хрому з металоїдами) та композитів на його основі, оскільки

ця тематика очевидно заслуговує на окремих розгляд. Також ми не зупинялися на детальному розгляді особливостей анодних процесів в електролітах на основі тривалентного хрому.

**Кінетичні закономірності та механізм катодного процесу при електроосажденні покриттів з електролітів на основі Cr(III)**

Вже давно було встановлено, що як на ртутному крапаючому електроді, так і на твердих електродах електровідновлення іонів Cr(III) проходить ступінчасто через стадію утворення інтермедіатів – комплексних іонів Cr(II) [36,41–45]. Так, наприклад, ще в 1929 році було показано [41], що при електровідновленні іонів Cr(III) на полярограмі спостерігаються дві хвилі струму, що добре відокремлені одна від одної і відповідають наступній реакційній схемі ступінчастого розряду:



де  $E^0$  – стандартний рівноважний потенціал відповідної стадії.

Потенціали півхвиль у фонових розчинах 0,1 М КСl і 0,1 М NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> відповідно становлять –0,88 В і –1,53 В.

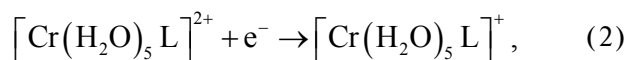
У подальших дослідженнях стадійний характер розряду іонів Cr(III) з утворенням інтермедіатів, іонів Cr(II), практично не заперечувався, хоча були одиничні роботи, в яких декларувався одностадійний механізм з одночасним перенесенням трьох електронів [46]. Втім, така гіпотеза є сумнівною і не отримала у подальшій літературі будь-якого серйозного обґрунтування і підтримки.

Було доведено, що електрохімічне відновлення іонів тривалентного хрому з цитратних комплексів відбувається стадійно з утворенням проміжних іонів Cr(II) [36]. Формування цитратних комплексів Cr(II) сприяє осажденню покриттів задовільної якості унаслідок стабілізації частинок Cr(II), які за відсутності цитрату легко окислюються.

Досліджено процес електроосаждення хрому з водного розчину, що містить сульфат і тіоціанат аніони, за потенціодинамічних умов на графітовому мікродисковому електроді [45]. Виявлено, що одночасно з електровідновленням іонів Cr(III) до металу відбувається утворення газоподібного водню. Таким чином, вихід за струмом реакції осаждення металу суттєво менший, ніж 100%, що є типовим для практично

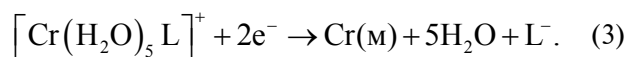
всіх електролітів хромування (як на основі шестивалентного, так і тривалентного хрому). Виділення водню має наслідком збільшення рН у приелектродному шарі та утворення малорозчинних гідроксидних сполук хрому, які можуть впроваджуватися у покриття і, відповідно, погіршувати його властивості. У роботі [45] показано також, що осаждення хрому відбувається не з усіх комплексів хрому, присутніх у електроліті, а лише з певних електроактивних форм.

Метод обертового дискового електрода був застосований для виявлення кінетичних закономірностей процесу електроосаждення хрому з водного електроліту, що містив амоній формиат та натрій ацетат [47]. Авторами зроблено висновки про те, що процес відбувається стадійно. На першій стадії проходить електровідновлення комплексного іона Cr(III) до двовалентного стану:



де L – ліганд (формиат або ацетат іон).

За цією стадією слідує розряд іонів двовалентного хрому до металічного стану:



Було показано, що загальна швидкість осаждення хрому лімітується стадією дифузійного перенесення іонів тривалентного хрому у вигляді комплексу  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{L}]^{2+}$  до катодної поверхні.

Автори роботи [48] при дослідженні кінетики та механізму електроосаждення хрому з водного формиатного розчину ключову увагу приділили встановленню складу та структури комплексів Cr(III). Для цього були використані методи ультрафіолетової спектроскопії та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Показано, що іони тривалентного хрому присутні у розчині у вигляді октаедричних комплексів  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . За думкою авторів, така структура комплексу є несприятливою для реакційної здатності іона Cr(III) при електрохімічному відновленні. При наявності метанової кислоти відбувається перебудова комплексів з утворенням іонів  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{CNOO}]^{2+}$ , що являють собою неправильні октаедри з іоном Cr<sup>3+</sup>, розташованим у вершині. Саме такий стан за твердженням авторів сприяє прискоренню розряду іонів Cr<sup>3+</sup>.

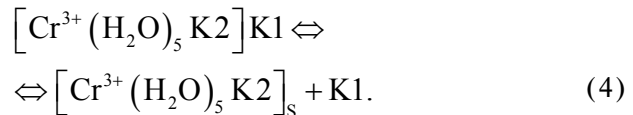
Ці ідеї перегукуються з результатами циклу глибоких досліджень, здійснених з використанням квантово-хімічного моделювання [49,50]. Відповідно до отриманих даних, перенесення

першого електрона (тобто одноелектронне відновлення Cr(III) до Cr(II)) не потребує значної реорганізації внутрішньої координаційної сфери іонів хрому. У ході електрохімічного процесу спостерігається лише незначне збільшення відстаней між центральним атомом і донорним киснем ліганду (форміат-аніона) у результаті зміни гібридизації валентних орбіталей від  $d^2sp^3$  (в  $Cr^{3+}$ ) до  $sp^3d^2$  (в  $Cr^{2+}$ ).

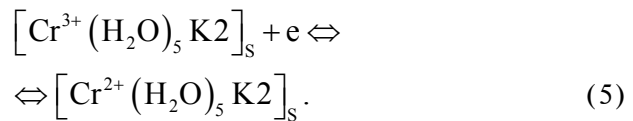
Натомість, принципово іншою є енергетика перенесення електрона до іонів  $Cr^{2+}$ . Розрахункова енергія активації для реакції  $Cr^{2+} + e^- \rightarrow Cr^+$  у випадку октаедричних комплексів надзвичайно висока, що робить такий перехід малоімовірним. Показано, що приєднання електрона до  $Cr^{2+}$  стає можливим тільки тоді, коли відбувається суттєва перебудова геометрії комплексу  $Cr^{2+}$  і, як результат, частинка, що реагує, становить собою білігандний комплекс з лінійною структурою. Авторами [49] встановлено, що у відповідності до результатів квантово-хімічних розрахунків енергетично більш вигідним є розряд гідросокомплексів  $[Cr^{2+}(OH^-)(HCOO^-)]$ .

У роботі [50] виявлено, що електрокаталітична дія фторид-іонів на стадії розряду Cr(II) обумовлена їх впровадженням у внутрішню сферу комплексу, що зменшує позитивний електричний заряд на центральному атомі, прискорює лігандний обмін і знижує витрати енергії при переході від електрохімічно малоактивного інтермедіату  $[Cr^{2+}L_6]$  до електроактивної форми  $[Cr^{2+}L_2]$  (де L – фторид-іон). Згідно з результатами виконаних квантово-хімічних обчислень, розряд лінійних білігандних комплексів  $[Cr^{2+}L_2]$  потребує суттєво меншої енергії активації у порівнянні з розрядом  $[Cr^{2+}L_6]$ .

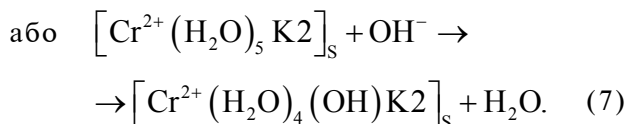
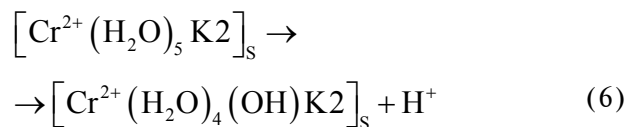
Кінетика і механізм електроосадження хрому з електролітів на основі Cr(III), що містять одночасно два ліганди, позначені як K1 та K2, детально вивчалися авторами [51] (з наступних досліджень цих авторів можна зробити припущення, що йдеться про такі ліганди як карбамід та натрій форміат, відповідно). З'ясовано, що реакція протікає стадійно, при цьому сполуки Cr(II) беруть участь в реакції тільки як проміжні продукти в приелектродному шарі. За думкою авторів, швидкість електроосадження хрому визначається хімічною стадією перебудови комплексів Cr(II) у приелектродному шарі електроліту (лімітувальна стадія). На першій стадії процесу комплекс тривалентного хрому адсорбується на поверхні електрода:



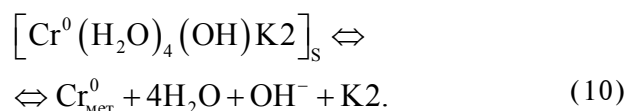
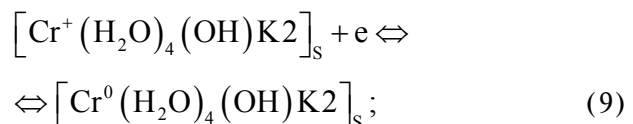
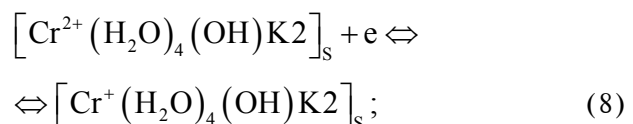
Далі адсорбований комплекс приєднує перший електрон:



На наступній стадії молекула води у внутрішній координаційній сфері  $Cr^{3+}$  замінюється іоном  $OH^-$ :



Після лімітувальної стадії процес відбувається наступним чином:



Досліджено вплив гідродинамічних умов на кінетику стадійного розряду іонів Cr(III) [52]. Встановлено наявність дифузійних обмежень кінетики процесів неповного розряду іонів тривалентного хрому (до Cr(II)) та електровіділен-

ня водню. Процес повного розряду (тобто, електроосадження) відбувається за умов змішаної кінетики.

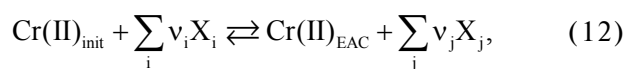
У циклі досліджень [53–58] розкрито кінетичні закономірності та механізм стадійного процесу електроосадження хрому з форміатних, оксалатних та аміноацетатних електролітів на основі Cr(III). Експериментально показано, що унаслідок великої різниці значень стандартних потенціалів  $E_{Cr(III)/Cr(II)}^0$  і  $E_{Cr(II)/Cr(0)}^0$  розряд іонів Cr(II) починається при таких потенціалах, коли густина струму реакції електровідновлення Cr(III) вже наближається до граничної дифузійної. Певна частка іонів Cr(II) з деякою швидкістю ( $v$ ) може дифундувати в об'єм електроліту, і тоді буде справедливим рівняння:

$$\frac{i_1}{F} = \frac{i_2}{2F} + v, \quad (11)$$

де  $i_1$  та  $i_2$  – парціальні густини струму реакцій електровідновлення Cr(III) до Cr(II) та Cr(II) до Cr(0), відповідно.

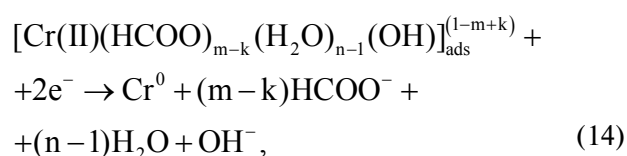
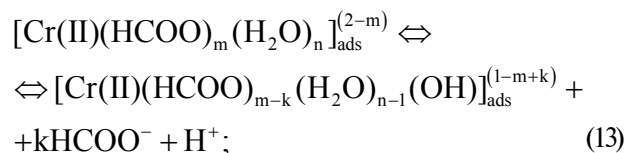
Для всієї дослідженої ділянки потенціалів виконується нерівність  $i_2 < 2i_1$ , тобто  $v > 0$ . Це значить, що для процесу осадження хрому притаманне часткове дифузійне перенесення інтермедіатів (іонів Cr(II)) від електродної поверхні в об'єм розчину.

Підвищення концентрації мурашиної, аміноацетатної або шавлевої кислоти призводить до певного гальмування процесу електроосадження металу (зсув експоненційної ділянки  $i_2$ , E-кривої у бік більш негативних потенціалів). При зростанні рН у форміатному та аміноацетатному електроліті швидкість електрохімічної реакції осадження хрому зростає, а у оксалатному – знижується. Ці факти дозволили припустити, що механізм процесу ускладнений певними хімічними стадіями. Тому при виведенні рівнянь поляризаційної кривої було враховано, що стадії розряду іонів Cr(II) може передувати швидка хімічна реакція, в якій утворюється електроактивна форма комплексу Cr(II)<sub>EAC</sub>:



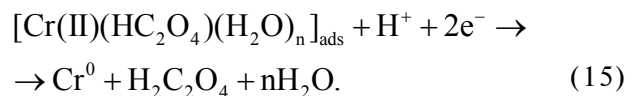
де Cr(II)<sub>mit</sub> – продукти попередньої реакції неповного електрохімічного відновлення комплексних іонів Cr(III);  $X_{(i)}$  – можливі учасники реакції утворення електроактивних форм комплексів (іони  $H^+$ ,  $OH^-$ , молекули розчинника, органічні ліганди, тощо).

Були розроблені математичні моделі, що адекватно описують кінетику стадійного електроосадження хрому як на стаціонарному електроді, так і на обертовому дисковому електроді. Запропоновано реакційні схеми процесів електроосадження хрому з розчинів солей Cr(III). Так, у форміатному та аміноацетатному електролітах електроактивними формами комплексу є гідроксокомплекс Cr(II), що утворюються на поверхні електрода в результаті дисоціації внутрішньосферно координованих молекул води:



де  $m=1, 2$ ;  $k=0, 1, 2$ ;  $n=1, 2, \dots$

При електроосадженні металу з оксалатного електроліту електроактивними можуть бути відповідні оксалатні комплекси, при безпосередньому розряді яких і відбувається утворення на катоді металевого осаду:



Втім, парціальні поляризаційні криві осадження хрому, як правило, мають вигляд хвиль струму з піками, поява яких не впливає безпосередньо із запропонованих кінетичних рівнянь. Аналіз літературних і експериментальних даних дозволив зробити висновок про те, що ці піки пов'язані з утворенням у приелектродному шарі фази малорозчинних гідроксидних сполук Cr(III), які можуть частково блокувати електродну поверхню [54,55,57].

Для інтерпретації результатів дослідження кінетики стадійного процесу електроосадження хрому з електролітів на основі в солей Cr(III) уперше була використана теорія узагальнених змінних та розроблена відповідна універсальна система безрозмірних комплексів [56]. Теорія узагальнених змінних є потужним аналітичним інструментом, потенціал якого ще недостатньо використовується в електрохімічній науці [59–

62]. Проаналізовано фізичний смисл кожного з безрозмірних комплексів (критеріїв подібності) і обговорені критеріальні залежності, отримані на підставі дослідних даних [56].

Слід зазначити, що механізм електродного процесу, запропонований у циклі наших досліджень [54–58], був згодом неодноразово використаний з мінімальними модифікаціями у роботах низки інших авторів [63–67].

Класичним способом впливу на кінетику електрохімічних процесів осадження металів є використання добавок поверхнево-активних речовин (ПАР) [68–70]. Електроосадження хрому з розчинів його тривалентних сполук супроводжується формуванням у приелектродному шарі низки різноманітних фаз (електроліт, колоїдні часточки малорозчинних гідроксисполук хрому, метал, бульбашки водню). Колоїдно-хімічні властивості цих меж поділу фаз суттєво впливають на кінетику електрохімічних процесів, а, отже, і на комплекс властивостей утворюваних осадів. Органічні добавки, що вводять до складу електролітів хромовання, можуть відігравати роль як «звичайних» ПАР, що специфічно адсорбуються на певних межах поділу фаз, так і брати участь у формуванні комплексних сполук з іонами хрому, що сильно впливає на механізм і кінетику електродних процесів.

Методом осцилографічної полярографії на ртутному електроді досліджено кінетику та механізм електровідновлення іонів Cr(III) до Cr(II) з перхлоратних розчинів, що містили різноманітні амінокислоти: гліцин, аланін, лейцин, триптофан, серин, треонін, фенілаланін, антрапілову, аспарагінову, глутамінову [71,72]. Визначені електрохімічні параметри відновлення Cr(III) до Cr(II) були зіставлені зі спектральними характеристиками відповідних комплексів. Показано, що утворення комплексів з амінокислотами приводить до зростання поляризації дослідженого процесу. Електрохімічне відновлення амінокислотних комплексів Cr(III) протікає необоротно і не ускладнено стадіями адсорбції молекул амінокислот на ртутному електроді. При цьому на катоді безпосередньо розряджаються комплексні іони Cr(III). Виявлено, що разом з термодинамічною стійкістю комплексів Cr(III) важливим чинником, що визначає поляризацію і необоротність електродного процесу, є зміна електронної будови комплексного іона Cr(III). Зі зменшенням параметра розщеплення d-орбіталей іона Cr(III) у ряду його комплексів з амінокислотами спорідненість Cr(III) до електрона зменшується і, відповідно, електровідновлен-

ня гальмується.

Вивчено вплив органічних добавок (мурашиної кислоти і карбаміду) на кінетику процесу електроосадження хрому з сульфатного електроліту та на властивості покриттів [73]. Доведено, що у електроліті формується «активний комплекс» наступного складу  $[\text{Cr}(\text{carbamid})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3+}$ , де carbamid – продукт конденсації молекул карбаміду і мурашиної кислоти. Утворення такого комплексу сприяє стабілізації кінетичних характеристик і параметрів електроосадження. Вплив добавок гідразину і гідроксиламінофосфату на електроосадження хрому з сульфатно-форміатного електроліту з додаванням карбаміду досліджено у роботі [74]. Отримані дані дозволили вважати, що зазначені добавки впливають на активність комплексу  $[\text{Cr}(\text{carbamid})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3+}$ , сприяючи стабільності функціонування електроліту.

Адсорбція органічних речовин на частинках гідроксиду хрому(III), який утворюється у приелектродному шарі, суттєво впливає на процес електроосадження хрому [75]. Адсорбція ПАР приводить до утворення золю гідроксиду оптимальної дисперсності, що сприяє покращенню зовнішнього вигляду осадів, але при цьому практично не впливає на швидкість електрохімічної реакції осадження. У той же час, використання ПАР, що здатні специфічно адсорбуватися на поверхні металевого хрому, знижує вихід за струмом і при цьому не спостерігається погіршення зовнішнього вигляду покриттів.

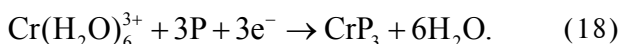
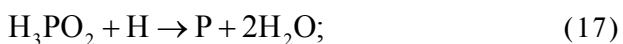
Ефективним регулятором дисперсності колоїдних систем, що формуються в приелектродному шарі при осадженні металів, можуть бути не тільки органічні ПАР, але й водорозчинні синтетичні полімери. Було досліджено вплив полігексаметиленгуанідину та полівінілпіролідону на електроосадження хрому з форміатно-сульфатного електроліту на основі Cr(III) [76,77]. Введення до складу електроліту добавки полігексаметиленгуанідину має наслідком зниження парціальних швидкостей електрохімічних процесів електровідновлення Cr(III) до Cr(II) і Cr(II) до Cr(0) [76]. Показано, що ця добавка утворює на поверхні електрода адсорбційний шар, який гальмує процеси перенесення заряду та запобігає впровадженню в структуру покриття грубодисперсних частинок гідроксиду хрому(III). У роботі [77] встановлено, що добавка полівінілпіролідону є флокулянт, що знижує концентрацію дрібнодисперсних часточок у приелектродному шарі, тим самим запобігаючи їх включенню в покриття та погіршенню його ха-

рактистик.

З'ясовано, що використання добавки поліетиленгліколю у сульфатно-форміатному електроліті хромування [63,64,78] селективно гальмує електровідновлення водню, що суттєво впливає на формування певних інтермедіатів у приелектродному шарі, а також змінює морфологію та властивості утворюваних покриттів. Адсорбція добавки метоксиполіетиленгліколю на електродній поверхні приводить до гальмування як обох стадій ступінчастого електровідновлення іонів тривалентного хрому, так і виділення водню [79], що також сприятливим чином відбивається на фізико-хімічних характеристиках утворюваних покриттів.

Стадійний розряд іонів Cr(III) при електроосажденні хрому завжди супроводжується протіканням на електроді і в приелектродному шарі інших електрохімічних та фізико-хімічних процесів. Серед них одним з найбільш цікавих і специфічних саме для хромування є співосадження металоїдів (вуглецю, фосфору, сірки, тощо).

Співосадження хрому з фосфором описано у низці публікацій [80–84]. Виявлено, що фосфор у цих покриттях присутній у формі фосфіду. Запропоновано наступну реакційну схему утворення Cr–P гальванічного осаду [83]:

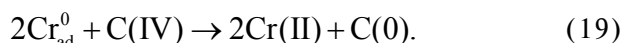


Таким чином, електрохімічне відновлення фосфору відбувається при спільному електроосажденні хрому, і поверхня металу є катализатором цього процесу. У цитованих роботах джерелом фосфору є натрій гіпофосфіт, розчинений в електроліті. Втім, це не єдиний можливий варіант. Доведено, що фосфор може спільно осаджуватися з хромом також і при електровідновленні  $\text{H}_3\text{PO}_3$  [85].

Добре відомо, що з електролітів хромування на основі Cr(III), що містять певні органічні компоненти (форміат, оксалат, тощо), утворюються покриття, що включають більшу чи меншу кількість вуглецю [2,86–102]. Відзначається, що вуглець у таких гальванічних осадах знаходиться у формі карбідів хрому [90–92]. Неодноразово відзначалося, що при електроосажденні сплавів хрому з металоїдами (фосфор, вуглець, тощо), окрім стадійного розряду іонів металу, а

також виділення водню, на катоді відбуваються процеси електровідновлення лігандного оточення іонів хрому, що і приводять до впровадження металоїдів в гальванічний покрив [103–106]. При цьому важливу роль відіграє висока електрокаталітична активність ювенільної хромової поверхні [103].

Механізм електрохімічного осаждення сплаву хром-вуглець з форміатно-карбамідного електроліту на основі сполук Cr(III) був запропонований у роботах [58,107]. Відповідно до цього механізму, певна частка свіжеосажденного хрому (активні ад-атоми металу, утворені в результаті розряду інтермедіатів згідно зі стадійним механізмом) взаємодіє з адсорбованими органічними молекулами, формуючи вуглець за своєрідним «хімічним» механізмом [107]:



Утворений вуглець впроваджується у покриття з формуванням карбіду хрому, а іони Cr(II) – продукти реакції (19) – можуть знову брати участь у відновленні до металічного стану. Важливо, що наявність вуглецю на поверхні покриття гальмує процес поверхневої дифузії ад-атомів хрому і, тим самим, сприяє утворенню нанокристалічної структури [107].

**Закономірності електроосаждення хрому, мікроструктура та фізико-хімічні властивості покриттів**

Електроліти хромування на основі солей тривалентного хрому суттєво відрізняються за своїм складом від хромовоокислих електролітів. До складу останніх зазвичай входить хромовий ангідрид, який при розчиненні у воді формує хромову кислоту, а також невеликі кількості так званих каталітичних добавок (сульфат, фторид, хлорид, борфторид, тощо) [1,3]. Органічні добавки в хромовоокислих електролітах використовуються нечасто, оскільки швидко хімічно руйнуються в середовищі сильного окисника – хромової кислоти. Натомість, електроліти хромування на основі солей хрому (III), окрім джерела іонів металу – хлоридних, сульфатних, перхлоратних та деяких інших солей Cr(III), як правило, містять низку неорганічних та органічних компонентів, що виконують різноманітні функції: буферні фонові добавки, компоненти (ліганди) для зв'язування іонів хрому в комплексах сполук, органічні ПАР, «жертвні» добавки, що окислюються на аноді, тощо.

Так, ще в 1955 році був запропонований електроліт хромування на основі сульфату три-

валентного хрому, що містив також амоній сульфат і карбамід [22]. Вихід за струмом реакції осадження хрому не перевищував 20%. Для електролізу використовували залізні аноди без розділення анодного і катодного просторів, що мало наслідком швидке забруднення електроліту іонами заліза. Хромові гальванічні покриття, одержані у цій системі, були напівблискучими і вельми крихкими.

Відзначимо, що вихід за струмом порядку 20%, зафіксований у цитованій роботі, є типовим для більшості (але не для всіх) електролітів хромування на основі Cr(III). Таке невисоке значення виходу за струмом, як відомо, пов'язане з тим, що при хромуванні переважна кількість електрики витрачається на електровідведення водню. Втім, навіть такі відносно невеликі виходи за струмом є перевагою у порівнянні з хромовокислими розчинами, де вихід за струмом дуже рідко перевищує 15–18%. Окрім того, оскільки електрохімічний еквівалент хрому при електроосадженні з іонів Cr(III) удвічі вищий, ніж при розряді з шестивалентного стану, за швидкістю осадження «тривалентні» електроліти хромування мають значні переваги у порівнянні з «шестивалентними».

Був запропонований [24,25] електроліт хромування, що містив як розчинник водну суміш води і диметилформаміду (40–50 об.% останнього). В даному розчині вихід за струмом реакції електроосадження хрому становив рекордні для того часу 40–50%. Але використання запропонованого електроліту обмежувалося одержанням тільки захисно-декоративних покриттів (товщиною не вище кількох мікрметрів), до того ж невисокої якості.

У 1975 році була запропонована технологія Alecra 3 (Albright&Wilson Ltd., Birmingham, England), яка вже у 1976 році використана в США і Канаді під іншою назвою (Tri-chrome®, The Harshaw Chemical Co., Cleveland) [26]. Електроліт містив 22 г/дм<sup>3</sup> Cr(III) у вигляді хлоридної солі. Робочий інтервал температур становив 15–30°C, але оптимальним є 20–25°C. Оптимальне значення рН знаходиться в інтервалі 2,6–3,0. Осадження хрому починається за густини струму 1,3 А/дм<sup>2</sup>. При густині струму від 8,5 А/дм<sup>2</sup> і більше вдавалося отримувати осадки з гарним розподілом товщини по поверхні оброблюваних деталей. При цьому швидкість осадження була близька до ~0,1 мкм/хв і вона слабо залежала від густини струму. Як аноди використовували графіт. Процес Alecra 3 призначався виключно для захисно-декоративного хромування, оскільки

можлива товщина високоякісних покриттів була обмежена 3 мікрметрами.

Щойно згаданий процес демонструє додаткові переваги багатьох електролітів на основі Cr(III) над хромовокислими: осадження металу починається при достатньо низьких густинах струму (у хромовокислих вони суттєво вищі), що означає підвищену покривну здатність. Окрім того, для «тривалентних» електролітів притаманна достатньо висока розсіювальна здатність (як за густиною струму, так і за товщиною металу).

Компанія W. Canning Materials Ltd. розробила процес осадження хромових покриттів Envirochrome [27]. Джерелом іонів Cr(III) тут була суміш основних сульфатів хрому і натрію. Електроосадження здійснювалось при густині струму від 4 до 9 А/дм<sup>2</sup>, температура становила 45–55°C, а рН 3,5–3,9. Середня швидкість осадження – не менше 0,1 мкм/хв при густині струму 7 А/дм<sup>2</sup>. У процесі використано розділення електродних просторів мембраною, що запобігає негативному впливу продуктів окислення на аноді. Очевидно, що використання мембран ускладнювало технологію і робило її більш вартісною.

В ДХТІ (нині УДХТУ, м. Дніпро) у 80-тих роках минулого століття було розроблена перша вітчизняна технологія нанесення гальванічних покриттів хромом з сульфатно-форміатного електроліту «ДХТІ–трихром» [35,53]. Електроліт містить (моль/дм<sup>3</sup>): 0,5 KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, 0,75 HCOOH, 2 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Мурашина кислота є джерелом лігандів для зв'язування іонів хрому у комплекси. Амоній сульфат є електропровідною добавкою. Борна кислота додається як буферний агент. Рекомендовані наступні умови електроосадження: рН 3, катодна густина струму ~15 А/дм<sup>2</sup>, температура ~25°C. Показано, що залежність виходу за струмом осадження хрому від тривалості електролізу має екстремальний характер, максимум відповідає величині ~5 хв (при цьому товщина покриття досягає приблизно 1 мкм). Швидкість осадження металу становить ~0,15–0,2 мкм/хв при густині струму 15 А/дм<sup>2</sup>, а вихід за струмом близький до 10–15%. Технологія передбачає здійснення електролізу без розділення аноліту і католіту діафрагмою. Як аноди використовували титан-діоксидмарганцеві [108,109]. Для покращення зовнішнього вигляду покриттів було запропоновано додавати до електроліту деякі ПАР, що специфічно адсорбуються на поверхні гідроксиду хрому, який утворюється у приелектродному шарі при хромуванні [75]. Технологія «ДХТІ–



трихром» буда успішно використана для одержання фінішних хромових шарів для багатошарових захисно-декоративних покриттів [110].

Запропоновано так званий «низькоконцентрований» сульфатний електроліт для одержання зносостійких і пластичних хромових покриттів з високим виходом за струмом (до 30–35%) [40]. До складу електроліту входять (г/дм<sup>3</sup>): 25 Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 100 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 35–40 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, щавлева або маленова кислота 7–10, а також змочувач, що містить сірку, 0,08–0,1. Оптимальна густина струму знаходиться у межах від 2 до 6 А/дм<sup>2</sup>, рН електроліту 2,2–2,4.

Тими ж авторами був розроблений так званий «концентрований» електроліт (0,2–0,5 моль/дм<sup>3</sup> Cr(III)) [111]. Цей електроліт містить (г/дм<sup>3</sup>): 100–250 Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 80 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 15–35 Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 100 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O (як буферна добавка замість H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, що була використана у «низькоконцентрованому» електроліті). Оптимальні густина струму 35 А/дм<sup>2</sup>, температура 35°C, рН 1,4. Дана електрохімічна система дозволяє одержувати гальванічні покриття з товщиною біля 50 мкм. Швидкість осадження сягає 0,8–1 мкм/хв. Введення фторид-іонів до складу електроліту дозволяє збільшити вихід за струмом до 43% [112].

Вивчено вплив комплексоутворюючих компонентів, натрій форміату і сечовини, на процес електроосадження з електроліту, що містить (моль/дм<sup>3</sup>): 0,3 Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0,6 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 0,2 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O, 0,5 NaF, 0,4 HCOONa, 0,75 (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO з додаванням 4 мМ гідразину або 5 мМ гідроксиламінофосфату [73,74]. Параметри електролізу були наступні: рН 2±0,1, густина струму 20–30 А/дм<sup>2</sup>, температура 50°C. Встановлено, що вихід за струмом в електроліті, який одночасно містить натрій форміат і сечовину, вдвічі перевищує вихід за струмом, що досягається при наявності у розчині лише натрій форміату. У випадку електроліту тільки з одним комплексоутворюючим агентом – форміатом – можливе одержання тільки покриттів малої товщини – не більше 3 мкм. Якщо ж розчин містить також і сечовину, стає можливим електроосадження високоякісних блискучих осадів з товщиною 30 мкм.

Описано використання метансульфонатних електролітів на основі Cr(III) для осадження хромових гальванопокриттів [113–117]. Показано, що осаді Cr, одержані з метансульфонатного електроліту, відзначаються меншою поруватістю та підвищеною захисною здатністю у порівнянні з осадами з сульфатного електроліту

[113].

У циклі досліджень [118–122] було детально розглянуто процес електроосадження хромовуглецевих нанокристалічних покриттів з електроліту, що має базовий склад (моль/дм<sup>3</sup>): 0,5 Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0,3 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 0,15 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O і 0,1 г/дм<sup>3</sup> натрій додецилсульфату. Електроосадження рекомендовано виконувати при катодній густині струму 35 А/дм<sup>2</sup>, рН розчину 1,5 і температурі 308 К. При цьому вдається отримувати високоякісні блискучі нанокристалічні хромовуглецеві покриття із вмістом вуглецю ~10 мас.% з товщиною кілька сотень мікрметрів. Cr–C покриття складаються з аморфної хром-вуглецевої матриці з включеннями нанокристалітів (3–5 нм) хрому і карбиду Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Знайдено, що електролітично осаджені нанокристалічні хром-вуглецеві покриття за своїми триботехнічними характеристиками і корозійній стійкості в кислому середовищі перевершують традиційні хромові покриття, одержувані з хромовоокислого електроліту. Показано, що заміна сульфату хрому(III) на основний сульфат хрому(III) (хромовий дубитель) приводить до суттєвого збільшення покривельної здатності електроліту [123]. Встановлено істотне зростання виходу за струмом сплаву хром-вуглець (до 70%) при введенні до складу електроліту хромування на основі сполук Cr(III) добавок фторид- і тертафторборат-іонів [124]. Запропонований сульфатний електроліт, що містить у своєму складі одночасно карбамід і мурашину кислоти, може бути успішно використаний для одержання товстошарових покриттів. Такий електроліт може експлуатуватися протягом достатньо тривалого часу (кілька місяців) [120]. Як аноди у гальванічній ванні запропоновано використовувати малозношувані електроди з активним шаром Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Pt, одержані на титановій основі, а також матеріали на основі Ebonex® (комерційна назва оксидів титану загальної формули Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>, де n=4–10) [125–127].

Ефективним шляхом електрохімічного синтезу нанокристалічних хромових покриттів з низкою покращених фізико-хімічних властивостей є використання імпульсного струму [128–132]. Варіювання параметрами імпульсного струму дозволяє гнучко впливати як на швидкість електроосадження і вихід за струмом реакції осадження металу, так і на параметри нанокристалічної структури, на їх мікротвердість, зносостійкість і корозійно-електрохімічну поведінку. Так, наприклад, якщо мікротвердість Cr–C покриттів, одержаних на стаціонарному струмі,

близька до 850–900 HV, то за певних режимів імпульсного електролізу мікротвердість сягає ~1200–300 HV з одночасним зменшенням коефіцієнта тертя та підвищенням зносостійкості осадів як за умов сухого тертя, так і в умовах змащування [128,129].

Умови електролізу та склад електроліту суттєво впливають на мікроструктуру електроосаджуваних хромових покриттів. Наприклад, використання імпульсного струму при електролізі сульфатно-форміатного електроліту хромування сприяє утворенню аморфних хромовуглецевих осадів [85]. Навпаки, з хлоридного електроліту, що має склад (моль/дм<sup>3</sup>) 0,4 CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0,6 HCOOH, 2,6 NH<sub>4</sub>Cl, 0,6 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 1,0 KCl, 0,2 CH<sub>3</sub>COOH, при густині струму 5 А/дм<sup>2</sup> осаджуються нанокристалічні покриття з ОЦК-решіткою хрому з розміром кристалітів 50–60 нм без ознак наявності аморфної матриці в їх структурі [133].

Неодноразово підкреслювалося, що хромові гальванопокриття, одержані з електролітів на основі солей Cr(III), як правило, проявляють підвищену корозійну стійкість та захисну здатність в агресивних середовищах [81,83,84,88, 89,91,99,100,119,134]. Зростання стійкості до корозійного руйнування пов'язують з утворенням на поверхні захисних шарів, збагачених фосфором або вуглецем, що співосаджуються спільно з хромом. Великий вміст вуглецю в осаджених хромових покриттях також приводить до зростання їх гідрофобності та зниження контактного опору [66,135].

Низка досліджень була присвячена вивченню трибологічних характеристик хромових осадів з електролітів на основі тривалентних сполук хрому [136–140]. Зокрема, встановлено, що нанокристалічні осадки проявляють більшу стійкість до абразивного зношення та крашу адгезію до основи, аніж аморфні покриття [137]. Загалом, триботехнічні властивості хромових покриттів, осаджених з «тривалентних» електролітів, перевищують величини, характерні для «звичайних» хромовоокислих систем [119,138].

Отримані дані стосовно внутрішніх напружень в структурі покриттів, осаджених з розчинів на основі сульфату тривалентного хрому [141]. Показано, що в залежності від умов електролізу в цих покриттях можуть проявлятися як напруження розтягування, так і стиснення, абсолютна величина яких визначається, головним чином, вмістом домішок (карбідів та водню).

Відомо, що блискучі покриття з електролітів на основі Cr(III) у порівнянні з осадами, одер-

жаними з електролітів на основі Cr(VI), за відтінком кольору видаються менш блакитними і більш близькими до світло-сірого кольору полірованої нержавіючої сталі. Нещодавно проведене колориметричне дослідження [142] показало, що для осадів з гальванічних ванн, які містять тривалентний хром, зростання товщини осадів приводить до зсуву спектральних характеристик відбитого світла від блакитної до жовтої ділянки спектра, що корелює також зі змінами у розмірі нанокристалітів і поверхневої шорсткості. У цілому, відмінності у відтінку кольору обумовлені різними типами морфології поверхні і структури покриття: глобулярною у випадку Cr(III) електролітів і стовпчастою у випадку Cr(VI) електролітів [142]. Показано також, що наявність нанокристалітів графіту у покритті, синтезованому з розчину на основі солі тривалентного хрому, є основною причиною більш темного кольору гальванічного покриву [101].

#### *Електроосадження хрому з електролітів на основі іонних рідин та їх аналогів*

Одним з можливих напрямів подолання низки недоліків, притаманних для процесів осадження з водних розчинів, та розкриття додаткових можливостей процесу електроосадження хрому є використання Cr(III)-вмісних електролітів на основі іонних рідин та їх аналогів. Відомо, що перевагами електрохімічних систем на основі іонних рідин є широкі «електрохімічні вікна» (це вигідно відрізняє їх від водних електролітів), нелеткість і непальність (на відміну від багатьох органічних розчинників), а також відносно високі електропровідність та розчинність солей багатьох металів [143,144]. Тому останніми роками електроосадження різноманітних металів і сплавів з електролітів-іонних рідин є предметом інтенсивних досліджень [145].

Вивчено закономірності електроосадження хрому з іонних рідин на основі солей похідних імідазолію: 1-бутил-3-метилімідазолій тетрафтороборату [146–148], 1-бутил-3-метилімідазолій броміду [149,150], 1-етил-3-метилімідазолій бісульфату [151], а також 1-бутил-3-метилімідазолій хлориду, 1-етил-3-метилімідазолій хлориду та 1-гексил-3-метилімідазолій хлориду [152]. У всіх випадках іони Cr(III) вводилися в електроліт у формі хром(III) хлориду.

Як і у водних електролітах, електровідновлення іонів Cr(III) в іонних рідинах на основі імідазолію відбувається ступінчасто з утворенням інтермедіатів – іонів Cr(II) [147–151]. Втім, електрохімічний процес може бути ускладненим катодним відновленням молекул внутрішньо-

сферно координованої води, що призводить до накопичення іонів  $\text{OH}^-$  в приелектродному шарі та хімічного руйнування аніонів  $\text{BF}_4^-$  [146]. З електролітів на основі 1-бутил-3-метилімідазолій тетрафтороборату [146–150] електроосаджуються покриття зі сфероїдальною морфологією поверхні та мікротріщинами. Чорний колір таких покриттів визначається тим, що, окрім хрому, вони містять певну кількість оксидів хрому та інших домішок (фтор, бор, вуглець та азот). Одержані покриття «чорного хрому» мають аморфну структуру, яка після термооброблення кристалізується з утворенням нанокристалічної фази  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [148].

На відміну від щойно згаданих досліджень, де було зафіксовано утворення аморфних покриттів – сумішей металічної фази з оксидами/гідроксидами хрому, при використанні іонних рідин на основі 1-бутил-3-метилімідазолій броміду [149,150] або 1-етил-3-метилімідазолій бісульфату [151] встановлено формування на катоді кристалічного хрому, що осаджується без домішок інших елементів. Отже, природа аніона іонної рідини (тетрафтороборат або бромід чи бісульфат) може суттєво впливати на процес електроосадження хрому. Електроліти, описані у роботах [149–151], дозволяють осаджувати покриття товщиною не більше 5–10 мкм (досягається за тривалості електролізу порядку 50 хв), при більш тривалому електролізі електроосадження припиняється.

У роботі [152] виявлено сприятливий вплив добавок води до електролітів хромування на основі низки імідазолієвих іонних рідин. У результаті вдалося отримати компактні хромові покриття, що складаються, головним чином, з хрому. Товщина цих покриттів може сягати 30 мкм. Найкращі результати з точки зору отримання найбільшої товщини та найвищої мікротвердості спостерігалися у випадку електролізу на основі 1-бутил-3-метилімідазолій хлориду.

Протягом двох останніх десятиліть були запропоновані так звані низькотемпературні евтектичні розчинники («deep eutectic solvents, DES»), що вважаються аналогами іонних рідин, оскільки вони мають багато спільних з ними характеристик і властивостей [153–155].

DES є системами, що утворені з евтектичної суміші кислоти і основи Льюїса або Бренстеда, як органічної так і неорганічної природи. Зазвичай, компоненти DES складаються з великих і несиметричних іонів і для них характерна невисока енергія кристалічної решітки, а отже низька температура плавлення. DES, як прави-

ло, одержують шляхом змішування солі четвертинного амонію (на практиці найчастіше застосовують холін хлорид) з солями металів (як правило, галогенідами) або так званими донорами водневого зв'язку (органічні кислоти, аміди, тощо) [154,155]. Делокалізація електричного заряду, що відбувається унаслідок утворення водневих або донорно-акцепторних зв'язків, приводить до зменшення температури плавлення суміші у порівнянні з температурами плавлення окремих компонентів та до електролітичної дисоціації компонентів суміші [153].

Наразі вважається, що DES є перспективними розчинниками для різноманітних процесів та технологій [153,156]. Низькотемпературні евтектичні розчинники розглядаються як вельми продуктивні і багатообіцяючі також і для застосування в галузі електрохімії, насамперед, для електроосадження металів [153,157–159]. Системи на основі DES можуть бути успішно використані і для осадження хромових покриттів.

Так, у роботі [160] був уперше описаний синтез низькотемпературного евтектичного розчинника, що містить евтектичну суміш холін хлориду та хром(III) хлориду гексагідрату. Показано, що для зменшення в'язкості та збільшення електропровідності слід підвищувати температуру та мольну частку  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  у іонній рідині. Виявлено, що синтезовані  $\text{Cr(III)}$ -вмісні DES можна використовувати для електроосадження хрому. При цьому досягається відносно високий вихід за струмом (до 90%), а осаджені покриття характеризуються відсутністю тріщин і проявляють достатньо високу адгезію до основи.

Одержана евтектична суміш карбаміду та хром(III) хлориду гексагідрату, що є рідкою за кімнатної температури [161]. З'ясовано, що в даній іонній рідині тривалентний хром існує, переважно, у формі комплексного катіона  $[\text{CrCl}_2(\text{OD})_4]^+$ , де OD – так званий «oxygen donor ligands» (за термінологією авторів), тобто карбамід або вода. Показано, що вихід за струмом реакції електролітичного осадження хрому з такого роду DES дорівнює близько 65–74%, що суттєво перевищує величини, характерні для «традиційних» водних електролітів. Одержані хромові покриття мають мікротвердість близько 600 HV, що, на думку авторів дослідження [161], є прийнятним для низки практичних застосувань, хоча, звичайно, помітно менше, ніж це притаманно для «блискучих» хромових осадів з хромовоокислих електролітів (порядку 900–1000 HV).

Було охарактеризовано процес хромування з електроліту на основі DES, який містив хром(III) хлорид гексагідрат, карбамід, а також добавки ацетилацетону і води [162]. Показано, що додавання ацетилацетону до електроліту впливає на процеси нуклеації і сприяє помітному зниженню поверхневої шорсткості покриттів.

Автори [163] дослідили електрохімічні властивості іонної рідини, що містить холін хлорид та хром(III) хлорид гексагідрат ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) у молярному співвідношенні 2,5:1 з додатково введеною водою (20 мас.%). Доведено, що електрохімічне відновлення іонів Cr(III) відбувається у дві послідовні стадії: Cr(III)→Cr(II) та Cr(II)→Cr(0). Вивчено закономірності стадії нуклеації хрому. Відзначено, що запропонований електроліт дозволяє одержувати блискучі покриття з гарним зчепленням зі субстратом.

Експериментально досліджено процес електрохімічної нуклеації хрому на скловуглецевому катоді при осадженні металу з електроліту на основі евтектичної суміші холін хлориду та етиленгліколю [164]. Розроблено кінетичну модель, яка враховує стадії дифузії іонів Cr(III) до електродної поверхні, адсорбції, перенесення заряду, 3D нуклеації та росту кристалів. Встановлено, що наявність домішок води у DES суттєво впливає на кінетику нуклеації та зростання кристалів.

Детально охарактеризовано деякі фізико-хімічні властивості іонних рідин, що складаються зі суміші хром(III) хлориду гексагідрату і холін хлориду з добавкою шавлевої кислоти [165]. Вольтамперометричний аналіз підтвердив стадійний характер електрохімічного процесу осадження хромових покриттів. В роботі [166] визначені склади комплексних частинок іонів тривалентного хрому в залежності від складу рідкої іонної суміші хлорид хрому(III), води та холін хлориду. Зокрема, встановлено, що у комплексах  $\text{Cr}^{3+}$  координаційне число центрального іона дорівнює 6 і в середньому іон металу координує у внутрішній сфері від 2 до 5 молекул води та від 1 до 4 хлорид-іонів. Середня кількість молекул води зростає при збільшенні загальної концентрації води, а кількість іонів  $\text{Cl}^-$  – при збільшенні концентрації холін хлориду. Автори спостерігали достатньо складні і неоднозначні залежності густини струму, що відповідає розряду іонів тривалентного хрому, від складу електроліту.

Цикл робіт [167–175] присвячено дослідженню фізико-хімічних властивостей іонних рідин, що містять хром(III) хлорид, холін хло-

рид та добавку води у молярних співвідношеннях 1:0,5:x та 1:2,5:x, відповідно (де  $x=6,9,12,15$  або 18) та встановленню закономірностей електроосадження хромових покриттів з цих систем. Показано, що зростання вмісту води має наслідком зменшення густини, поверхневого натягу, в'язкості та підвищення електропровідності іонної рідини, що є важливим і сприятливим для потенційного практичного використання цих електролітів [167,168]. Доведено, що при введенні води до цих електролітів зберігається механізм міграції іонів шляхом перескоків до вакансії («дірок»), тому ці системи слід розглядати як істинні іонні рідини, а не як концентровані водні розчини [169]. Визначено, що у досліджених DES одночасно зі ступінчастим розрядом іонів Cr(III) відбувається електрохімічне виділення водню, а також впровадження вуглецю в гальваноосад, що приводить до осадження аморфних Cr–C сплавів із вмістом металу ~80 мас.% [171]. Введення води до електроліту призводить до різкого падіння виходу за струмом процесу електроосадження та погіршення зовнішнього вигляду осадів [171,173]. Встановлені умови здійснення електролізу, за яких можливе осадження високоякісних товстошарових покриттів (з товщиною кілька десятків мікрометрів) з виходом за струмом ~40% і більше. Показано, що осаджені покриття мають підвищену корозійну стійкість [172,174] та проявляють електрокаталітичні властивості стосовно реакції електровиділення водню [175].

#### **Висновки**

Розглянуто літературні дані стосовно процесів електроосадження хромових покриттів з електролітів на основі солей тривалентного хрому, що є альтернативою надзвичайно небезпечним для навколишнього середовища та обслуговуючого персоналу технологіям хромування з використанням сполук шестивалентного хрому.

Проаналізовано механізм розряду іонів хрому(III), який передбачає стадійний характер процесу з утворенням інтермедіатів – іонів дво-валентного хрому. Охарактеризовано дані стосовно впливу органічних добавок на кінетику та механізм електроосадження хрому, а також основні закономірності співосадження металоїдів (вуглець, карбон, тощо) з хромом.

Описано вплив умов електролізу та складу електролітів на вихід за струмом і властивості одержуваних хромових покриттів. Відзначено, що у переважній більшості випадків вихід за струмом реакції осадження хрому перевищує величини, типові для хромовоокислих розчинів.

Електроліти хромування на основі тривалентного хрому відзначаються достатньо високою покривельною здатністю. З електролітів на основі Cr(III), як правило, осаджуються аморфні або нанокристалічні покриття з підвищеною корозійною стійкістю та покращеними трибо-технічними характеристиками і мікротвердістю.

Нагальною проблемою наразі залишається розробка електролітів на основі тривалентного хрому, які б дозволяли одержувати високоякісні товстощарові (товщиною не менше кількох десятків мікрометрів) покриття. Ця проблема розв'язується шляхом ретельного підбору оптимальних складів електролітів та умов здійснення процесу електролізу, в тому числі за рахунок застосування нестационарних струмових режимів та використання добавок поверхнево-активних органічних речовин та водорозчинних полімерів.

Літературні дані свідчать про те, що одним з найбільш актуальних і перспективних напрямів розвитку нових процесів хромування з електрохімічних систем на основі сполук Cr(III) є використання іонних рідин і, насамперед, їх аналогів – низькотемпературних евтектичних розчинників (DES).

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование. М.: Глобус, 2007. – 191 с.
2. Characterization of intermediate Cr-C layer fabricated by electrodeposition in hexavalent and trivalent chromium baths / Kwon S.C., Kim M., Park S.U., Kim D.Y., Kim D., Nam K.S., Choi Y. // Surf. Coat. Technol. – 2004. – Vol.183. – No. 2-3. – P.151-156.
3. Dennis J.K., Such T.E. Nickel and chromium plating. – Woodhead Publishing, 3rd edition, 1993. – 385 p.
4. Hoare J.P. On the mechanisms of chromium electrodeposition // J. Electrochem. Soc. – 1979. – Vol.126. – No. 2. – P.190-199.
5. Hoare J.P. Electrochemical mystery story: a scientific approach to chromium plating // Plat. Surf. Finish. – 1989. – Vol.76. – No. 9. – P.46-52.
6. Liebreich E. Zur Theorie der elektrolytischen Abscheidung des Chroms aus wässrigen Chromsaurelösungen // Z. Elektrochem. Angew. Physik. Chem. – 1927. – Vol.33. – No. 2. – P.69-72.
7. Liebreich E. Über die Ursachen der periodischen Erscheinungen bei der Elektrolyse von Chromsäure und über die Abscheidung metallischen Chroms // Z. Elektrochem. Angew. Physik. Chem. – 1921. – Vol.27. – No. 5-6. – P.94-110.
8. Blum W. Chromium plating is expanding // J. Am. Soc. Nav. Eng. – 1927. – Vol.39. – No. 1. – P.120-125.
9. Dubpernell G. History of chromium plating // Plat. Surf. Finish. – 1984. – Vol.71. – No. 6. – P.84-91.
10. Humphries C.H. Plating with chromium for wear // J. Am. Soc. Nav. Eng. – 1926. – Vol.38. – No. 4. – P.964-967.
11. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official J. Eur. Union. – 2003. – Vol.37. – P.19-23.
12. Jabasingh S.A., Lalith D., Garre P. Sorption of chromium(VI) from electroplating effluent onto chitin immobilized Mucor racemosus sorbent (CIMRS) impregnated in rotating disk contactor blades // J. Ind. Eng. Chem. – 2015. – Vol.23. – P.79-92.
13. Aydin Y.A., Aksoy N.D. Adsorption of chromium on chitosan: optimization, kinetics and thermodynamics // Chem. Eng. J. – 2009. – Vol.151. – P.188-194.
14. Chromium electrodeposition from Cr(VI) low concentration solutions / Fontanesi C., Giovanardi R., Cannio M., Soragni E. // J. Appl. Electrochem. – 2008. – Vol.38. – P.425-436.
15. Choi Y., Kim M., Kwon S.C. Characterization of chrome layer formed by pulse plating // Surf. Coat. Technol. – 2003. – Vol.169-170. – P.81-84.
16. Rung-Ywan T., Shinn-Tyan W. Phase stability of chromium plating from chromic acid electrolyte containing formic acid // J. Electrochem. Soc. – 1990. – Vol.137. – No. 10. – P.3057-3060.
17. Hoshino S., Laitinen H.A., Hoflund G.B. The electrodeposition and properties of amorphous chromium films prepared from chromic acid solutions // J. Electrochem. Soc. – 1986. – Vol.133. – No. 4. – P.681-685.
18. Danilov F.I., Protsenko V.S. Electroreduction of hexavalent chromium compounds on the gold electrode // Russ. J. Electrochem. – 1998. – Vol.34. – P.276-281.
19. Danilov F.I., Protsenko V.S. Effect of formic acid on the electroreduction of compounds of hexavalent chromium // Russ. J. Electrochem. – 1998. – Vol.34. – No. 6. – P.568-571.
20. Corrosive and electrochemical behavior of deposits from chromic acid electrolytes containing formic acid / Danilov F.I., Popov E.R., Burykina V.S., Protsenko V.S. // Russ. J. Electrochem. – 1997. – Vol.33. – No. 5. – P.499-502.
21. 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. – Vol.16. – P.1201-1206.
22. Yoshida T., Yoshida R. XXXIV. Mechanism of chromium electrodeposition, the modified process for the electrolytic chromium alloy and a summary of the serial papers // J. Soc. Chem. Ind., Jap. – 1955. – Vol.58. – No. 2. – P.89-91.
23. Carter V.E., Christie I.R.A. Outdoor exposure performance of chromium electrodeposited from a trivalent electrolyte // Trans. Inst. Met. Finish. – 1973. – Vol.51. – P.41-46.

24. *Ward J.J.B., Christie I.R.A.* Electrodeposition of chromium from trivalent salts // *Trans. Inst. Met. Finish.* – 1971. – Vol.49. – P.148-152.
25. *Ward J.J.B., Christie I.R.A., Carter V.E.* Pilot scale evaluation of a trivalent chromium plating process // *Trans. Inst. Met. Finish.* – 1971. – Vol.49. – P.97-104.
26. *Gianelos L.* Production experience with trivalent chromium plating solutions // *Plat. Surf. Finish.* – 1979. – Vol.65. – No. 5. – P.56-60.
27. *Anon.* Trivalent chrome – a real alternative // *Finishing.* – 1983. – Vol.7. – No. 10. – P.20-22.
28. *Song Y.B., Chin D.-T.* Pulse plating of hard chromium from trivalent baths // *Plat. Surf. Finish.* – 2000. – Vol.87. – No. 9. – P.80-87.
29. *Smart D., Such T.E., Wake S.J.* A novel trivalent chromium electroplating bath // *Trans. Inst. Metal Finish.* – 1983. – Vol.61. – No. 3. – P.105-110.
30. *Hard chromium plating from trivalent chromium solution / G. Hong, K.S. Siow, G. Zhiqian, A.K. Hshieh // Plat. Surf. Finish.* – 2001. – Vol.84. – No. 3. – P.69-75.
31. *Зосимович Д.П.* Электрохимическое выделение хрома // *Укр. хим. журн.* – 1980. – Т.46. – № 7. – С.723-728.
32. *Колотыркин Я.М., Ларченко Е.А., Флорианович Г.М.* Механизм ускоренного осаждения хрома при совместном катодном разряде  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  // *Электрохимия.* – 1996. – Т.32. – № 3. – С.431-434.
33. *Drela I., Szykarczuk J., Kubicki J.* Electroreduction of chromium (III) - acetate complex to metallic chromium on the copper electrode // *Electrochim. Acta.* – 1988. – Vol.33. – No. 4. – P.589-592.
34. *Drela I., Szykarczuk J., Kubicki J.* Electrodeposition of chromium from Cr (III) electrolytes in the presence of formic acid // *J. Appl. Electrochem.* – 1989. – Vol.19. – P.933-936.
35. *Влияние различных факторов на выход по току металла и кроющую способность в сульфатном электролите хромирования / А.А. Демин, И.А. Болотина, И.А. Гусарова, Ф.И. Данилов // Вопр. химии и хим. технологии.* – 1985. – № 78. – С.15-19.
36. *Datta J.* Chrom(III)-Baeder: Grundlagen fuer die Entwicklung, Eigenschaften, Abscheidungsmechanismus // *Galvanotechnik.* – 1982. – Vol.73. – No. 2. – P.106-112.
37. *Юодис К.К., Скоминас В.Ю., Матулис Ю.Ю.* Исследование электрохимических реакций в сульфатных растворах  $\text{Cr}^{3+}$  методом вращающегося дискового электрода с кольцом. (3. Влияние некоторых лигандов на процесс электровосстановления  $\text{Cr}^{3+}$ ) // *Труды АН ЛитССР.* – 1978. – Сер. Б. – Т.4(107). – С.37-46.
38. *Томашова Г.И., Ваграмян А.Т.* О механизме электроосаждения хрома из его трехвалентных соединений // *Защита металлов.* – 1968. – Т.4. – № 4. – С.403-408.
39. *Кудрявцев Н.Т., Потанов И.И., Сорокина Н.Г.* Исследование электролитического осаждения хрома из растворов его трехвалентных соединений // *Защита металлов.* – 1965. – Т.1. – № 3. – С.304-307.
40. *Едигарян А.А., Полукаров Ю.М.* Осаждение хрома из разбавленных серноокислых растворов // *Защита металлов.* – 1996. – Т.32. – № 5. – С.504-508.
41. *Kolthoff I.M., Lingane J.J.* Polarography. – New York: Interscience Publishers. – 1941. – 508 p.
42. *Памфилов А.В., Лопушанская А.И., Балтер А.М.* Необратимые процессы в полярографии. Нитрат хрома // *Журн. физ. хим.* – 1962. – Т. 36, № 11. – С. 2481-2486.
43. *Fischerova E., Fischer O.* Polarographisches Verhalten einiger Chromkomplexe. I. Hexarhodanochromat(III)-Ion // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1961. – Vol.26. – No. 10. – P.2570-2586.
44. *Szykarczuk J., Drela I., Kubicki J.* Electrochemical behaviour of chromium (III) in the presence of formic acid – I. // *Electrochim. Acta.* – 1989. – Vol.34. – No. 3. – P.399-403.
45. *Howarth J.N., Pletcher D.* The electrodeposition of chromium from chromium(III) solutions – a study using microelectrodes // *J. Appl. Electrochem.* – 1988. – Vol.18. – P.644-652.
46. *Drela I., Szykarczuk J., Kubicki J.* Electroreduction of chromium(III) – acetate complex to metallic chromium on the copper electrode // *Electrochim. Acta.* – 1988. – Vol.33. – P.589-592.
47. *Song Y.B., Chin D.-T.* Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process // *Electrochim. Acta.* – 2002. – Vol.48. – No. 4. – P.349-356.
48. *Zeng Z., Sun Y., Zhang J.* The electrochemical reduction mechanism of trivalent chromium in the presence of formic acid // *Electrochem. Commun.* – 2009. – Vol.11. – No. 2. – P.331-334.
49. *Варгалоук В.Ф., Середюк В.О.* Особливості процесу електровідновлення катіонів хрому(III) // *Наук. вісник Чернівецького ун-ту. Сер. Хімія.* – 2008. – Вип. 399-400. – С.119-121.
50. *Середюк В.О., Варгалоук В.Ф.* Вплив складу внутрішньої координаційної сфери катіонів  $\text{Cr}^{3+}$  на динаміку електроосадження хрому // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2011. – № 4(2). – С.174-176.
51. *Kuznetsov V.V., Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N.* Kinetics of electroreduction of  $\text{Cr}^{3+}$  ions in sulfate solutions // *Russ. J. Electrochem.* – 2001. – Vol.37. – No. 7. – P.699-703.
52. *Kuznetsov V.V., Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N.* Effect of hydrodynamic electrolysis conditions on the kinetics of cathodic processes in chromium(III) sulfate electrolytes // *Russ. J. Electrochem.* – 2000. – Vol.36. – No. 7. – P.756-760.
53. *Бен-Али М.Н., Данилов Ф.И., Мандрыка М.М.* Исследование электровосстановления ионов хрома (III) из формиатного электролита // *Электрохимия.* – 1991. – Т.27. – № 4. – С.532-535.
54. *Danilov F.I., Protsenko V.S.* Kinetics and mechanism of chromium electroplating from Cr(III) baths // *Prot. Met.* – 2001. – Vol.37. – P. 223-228.

55. Danilov F.I., Protsenko V.S., Butyrina T.E. Chromium electrodeposition kinetics in solutions of Cr(III) complex ions // Russ. J. Electrochem. – 2001. – Vol.37. – P.704-709.
56. Protsenko V.S., Butyrina T.E., Danilov F.I. Applying a theory of generalized variables to electrochemical kinetics: interpreting the results of studying chromium deposition from Cr(III) baths // Prot. Met. – 2007. – Vol.43. – P.398-406.
57. Protsenko V., Danilov F. Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds // Electrochim. Acta. – 2009. – Vol.54. – P.5666-5672.
58. Danilov F.I., Protsenko V.S., Gordiienko V.O. Electrode processes occurring during the electrodeposition of chromium-carbon coatings from solutions of Cr(III) salts with carbamide and formic acid additions // Russ. J. Electrochem. – 2013. – Vol.49. – P.475-482.
59. Protsenko V.S., Danilov F.I. Application of dimensional analysis and similarity theory for simulation of electrode kinetics described by the Marcus-Hush-Chidsey formalism // J. Electroanal. Chem. – 2012. – Vol.669. – P.50-54.
60. Protsenko V.S., Danilov F.I. Multistep electrochemical reactions involving transport of intermediates between the near-electrode layer and the bulk solution: a kinetics analysis based on theory of generalized variables (theory of similarity) // Russ. J. Electrochem. – 2005. – Vol.41. – No. 1. – P.108-112.
61. Ibl N. The use of dimensionless groups in electrochemistry // Electrochim. Acta. – 1959. – Vol.1. – No. 2-3. – P.117-129.
62. Lira I. Dimensional analysis made simple // Eur. J. Phys. – 2013. – Vol.34. – P.1391-1401.
63. Mechanistic study on the effect of PEG molecules in a trivalent chromium electrodeposition process / Phuong N.V., Kwon S.-C., Lee J.-Y., Shin J., Huy B.T., Lee Y.-I. // Microchem. J. – 2011. – Vol.99. – P.7-14.
64. The effects of pH and polyethylene glycol on the Cr(III) solution chemistry and electrodeposition of chromium / Phuong N.V., Kwon S.C., Lee J.Y., Lee J.H., Lee K.H. // Surf. Coat. Technol. – 2012. – Vol.206. – P.4349-4355.
65. Modulation of active Cr(III) complexes by bath preparation to adjust Cr(III) electrodeposition / Li L., Wang Z., Wang M.-Y., Zhang Y. // Int. J. Miner. Metall. Mater. – 2013. – Vol.20. – No. 9. – P.902-908.
66. Preparation and characterizations of high carbon content Cr-C coatings electroplated from a trivalent chromium-based bath / Lu C.-E., Lee J.-L., Sheu H.-H., Hou K.-H., Tseng C.-C., Ger M.-D. // Int. J. Electrochem. Sci. – 2015. – Vol.10. – P.5405-5419.
67. Electrodeposition of mixed chromium metal-carbide-oxide coatings from a trivalent chromium-formate electrolyte without a buffering agent / Wijenberg J.H.O.J., Steegh M., Aarnts M.P., Lammers K.R., Mol J.M.C. // Electrochim. Acta. – 2015. – Vol.173. – P.819-826.
68. Влияние природы и степени заполнения органического адсорбата на кинетику электродных процессов / Ф.И. Данилов, М.А. Лошкарев, Л.С. Сечин, И.Г. Шатухин // Электрохимия. – 1979. – Т.15. – № 8. – С.957-962.
69. Danilov F., Obratsov V., Kapitonov A. The inhibiting effect of organic substances at polycrystalline and amalgam electrodes // J. Electroanal. Chem. – 2003. – Vol. 552. – P.69-76.
70. Электродные процессы в растворах органических соединений / под ред. Б.Б. Дамаскина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 312 с.
71. Бурдыкина Р.И. Электрохимия соединений хрома (III) и хрома (VI). – Воронеж: Воронежский политехн. ин-т, 1991. – 166 с.
72. Бурдыкина Р.И., Фаличева А.И. Осциллополярграфическое изучение реакции восстановления Cr(III) в присутствии аминокислот // Электрохимия. – 1973. – Т.9. – № 9. – С.1272-1274.
73. Effect of Cr(III) solution chemistry on electrodeposition of chromium / S. Surviliene, O. Nivinskiene, A. Cesuniene, A. Selskis // J. Appl. Electrochem. – 2006. – Vol.36. – No. 6. – P.649-654.
74. Effect of hydrazine and hydroxylaminophosphate on chrome plating from trivalent electrolytes / S. Surviliene, V. Jasulaitiene, O. Nivinskiene, A. Cesuniene // Appl. Surf. Sci. – 2007. – Vol.253. – P.6738-6743.
75. Демин А.А., Нечаев Е.А., Данилов Ф.И. Влияние органических веществ на процесс электроосаждения хрома из электролита на основе Cr(III) // Электрохимия. – 1987. – Т.23. – № 2. – С.262-265.
76. Electroplating of chromium coatings from Cr(III)-based electrolytes containing water soluble polymer / Danilov F.I., Protsenko V.S., Butyrina T.E., Vasil'eva E.A., Baskevich A.S. // Prot. Met. – 2006. Vol.42. – No. 6. – P.560-569.
77. Hard chromium electrodeposition from a trivalent chromium bath containing water-soluble polymer / Protsenko V., Gordiienko V., Butyrina T., Vasil'eva E., Danilov F. // Turk. J. Chem. – 2014. – Vol.38. – No. 1. – P.50-55.
78. Lee J.-Y., Kim M., Kwon S.-C. Effect of polyethylene glycol on electrochemically deposited trivalent chromium layers // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2009. – Vol.19. – P.819-823.
79. Effect of methoxypolyethylene glycol on trivalent chromium electrodeposition / Zhang W., Shi L., Niu D., Xu H., Zhang X., Hu S. // Int. J. Electrochem. Sci. – 2019. – Vol. 14. – P.6586-6602.
80. Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N., Bondar V.V. Certain laws of the electrodeposition of a chromium-phosphorus alloy // Prot. Met. – 1992. – Vol.27. – No. 3. – P.363-367.
81. Electrodeposition of corrosion-resistant Cr-P and Cr-P-W coatings from solutions based on compounds of trivalent chromium / Kuznetsov V.V. Vinokurov E.G., Telezhkina A.V., Filatova E.A. // J. Solid State Electrochem. – 2019. – Vol.23. – P.2367-2376.
82. Li B., Lin A., Gan F. Preparation and characterization of Cr-P coatings by electrodeposition from trivalent chromium

electrolytes using malonic acid as complex // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – Vol.201. – P.2578-2586.

83. Zeng Z., Liang A., Zhang J. Electrochemical corrosion behavior of chromium–phosphorus coatings electrodeposited from trivalent chromium baths // *Electrochim. Acta.* – 2008. – Vol.53. – P.7344-7349.

84. *Effects* of phosphorus content on corrosion behavior of trivalent chromium coatings in 3.5 wt.% NaCl solution / Ramezani-Varzaneh H.A., Allahkaram S.R., Isakhani-Zakaria M. // *Surf. Coat. Technol.* – 2014. – Vol.244. – P.158-165.

85. Schroder N., Sonntag B., Plieth W. Deposition of amorphous chromium layers // *J. Solid State Electrochem.* – 2012. – Vol.16. – P.3551-3558.

86. *Состав* хемосорбционных слоев, формирующихся на хромовом электроде в серноокислых растворах формальдегида, муравьиной, щавелевой и глиоксиловой кислот / Л.Н. Выходцева, Е.Н. Лубнин, Ю.М. Полукаров, В.А. Сафонов // *Электрохимия.* – 2005. – Т.41. – № 9. – С.1035-1041.

87. Baral A., Engelken R. Modeling, optimization, and comparative analysis of trivalent chromium electrodeposition from aqueous glycine and formic acid baths // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – Vol.152. – No. 7. – P.C504-C512.

88. *Состав*, структура и коррозионно-электрохимические свойства осадков хрома, получаемых из Cr(III) электролитов в присутствии муравьиной кислоты и ее производных / Выходцева Л.Н., Едигарян А.А., Лубнин Е.Н., Полукаров Ю.М., Сафонов В.А. // *Электрохимия.* – 2004. – Т.40. – № 4. – С.435-442.

89. *Коррозионно-электрохимическое* поведение осадков хрома, полученных из серноокислых растворов с добавкой оксалатов / Сафонов В.А., Выходцева Л.Н., Едигарян А.А., Алиев А.Д., Молодкина Е.Б., Данилов А.И., Лубнин Е.Н., Полукаров Ю.М. // *Электрохимия.* – 2001. – Т.37. – № 2. – С.148-156.

90. Лубнин Е.Н., Едигарян А.А., Полукаров Ю.М. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия слоев хрома, электроосажденных из оксалатно-сульфатных растворов // *Защита металлов.* – 2000. – Т.36. – № 4. – С.339-343.

91. *Электроосаждение* хрома из сульфатно-оксалатных Cr(III) электролитов. Структура, состав и коррозионное поведение / Ю.М. Полукаров, В.А. Сафонов, А.А. Едигарян, Л.Н. Выходцева // *Защита металлов.* – 2001. – Т.37. – № 5. – С.499-503.

92. *Properties* and preparation of amorphous chromium carbide electroplates / Edigaryan A.A., Safonov V.A., Lubnin E.N., Vykhotseva L.N., Chusova G.E., Polukarov Yu.M. // *Electrochim. Acta.* – 2002. – Vol.47. – P.2775-2786.

93. *Fabrication* of a nanocrystalline Cr-C layer with excellent anti-wear performance / Zeng Z., Wang L., Liang A., Chen L., Zhang J. // *Mater. Lett.* – 2007. – Vol.61. – P.4107-4109.

94. *Tribological* and electrochemical behavior of thick Cr-C alloy coatings electrodeposited in trivalent chromium bath

as an alternative to conventional Cr coatings / Z. Zeng, L. Wang, A. Liang, J. Zhang // *Electrochim. Acta.* – 2006. – Vol.52. – P.1366-1373.

95. Huang C.A., Lieu U.W., Chuang C.H. Role of nickel undercoat and reduction-flame heating on the mechanical properties of Cr-C deposit electroplated from a trivalent chromium based bath // *Surf. Coat. Technol.* – 2009. – Vol.203. – P.2921-2926.

96. Huang C.A., Liu Y.W., Chuang C.H. The hardening mechanism of a chromium–carbon deposit electroplated from a trivalent chromium-based bath // *Thin Solid Films.* – 2009. – Vol.517. – P.4902-4904.

97. Huang C.A., Liu Y.W., Chuang-Chen Y. Role of carbon in the chromium deposit electroplated from a trivalent chromium-based bath // *Surf. Coat. Technol.* – 2011. – Vol.205. – P.3461-3466.

98. Ghaziof S., Golozar M.A., Raeissi K. Characterization of as-deposited and annealed Cr-C alloy coatings produced from a trivalent chromium bath // *J. Alloys Compd.* – 2010. – Vol.496. – No. 1-2. – P.164-168.

99. Ghaziof S., Raeissi K., Golozar M.A. Improving the corrosion performance of Cr-C amorphous coatings on steel substrate by modifying the steel surface preparation // *Surf. Coat. Technol.* – 2010. – Vol.205. – No. 7. – P.2174-2183.

100. *Electrochemical* behaviour of amorphous electrodeposited chromium coatings / Sziraki L., Kuzmann E., Papp K., Chisholm C.U., El-Sharif M.R., Havancsak K. // *Mater. Chem. Phys.* – 2012. – Vol.133. – P.1092-1100.

101. Liang A., Zhang J. Why the decorative chromium coating electrodeposited from trivalent chromium electrolyte containing formic acid is darker // *Surf. Coat. Technol.* – 2012. – Vol.206. – P.3614-3618.

102. *Microstructure* and properties of carbon–sulfur-containing chromium deposits electroplated in trivalent chromium baths with thiosalicylic acid / Chien C.W., Liu C.L., Chen F.J., Lin K.H., Lin C.S. // *Electrochim. Acta.* – 2012. – Vol.72. – P.74-80.

103. Выходцева Л.Н., Кулакова И.И., Сафонов В.А. Электрокаталитическое образование полимолекулярных продуктов при катодной поляризации поликристаллического хрома в серноокислых растворах муравьиной и щавелевой кислот // *Электрохимия.* – 2008. – Т.44. – № 8. – С.947-954.

104. *Chemical* composition and structural transformations of amorphous chromium coatings electrodeposited from Cr(III) electrolytes / O.V. Safonova, L.N. Vykhotseva, N.A. Polyakov, J.C. Swarbrick, M. Sikora, P. Glatzel, V.A. Safonov // *Electrochim. Acta.* – 2010. – Vol.56. – P.145-153.

105. *Valence-to-core* X-ray emission spectroscopy identification of carbide compounds in nanocrystalline Cr coatings deposited from Cr(III) electrolytes containing organic substances / Safonov V.A., Vykhotseva L.N., Polukarov Y.M., Safonova O.V., Smolentsev G., Sikora M., Eeckhout S.G., Glatzel P. // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol.110. – P.23192-23196.



106. *Application* of valence-to-core X-ray emission spectroscopy for identification and estimation of amount of carbon covalently bonded to chromium in amorphous Cr-C coatings prepared by magnetron sputtering / Safonov V.A., Habazaki H., Glatzel P., Fishgoit L.A., Drozhzhin O.A., Lafuerza S., Safonova O.V. // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – Vol.427. – P.566-572.
107. *Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Danilov F.I.* Unusual «chemical» mechanism of carbon co-deposition in Cr-C alloy electrodeposition process from trivalent chromium bath // *Electrochem. Commun.* – 2012. – Vol.17. – P.85-87.
108. *Анодные* процессы в сульфатном электролите на основе солей трехвалентного хрома / Ф.И. Данилов, А.Б. Величенко, С.М. Лобода, С.Е. Калиновская // *Электрохимия*. – 1987. – Т.23. – № 7. – С.988-991.
109. *Danilov F.I., Velichenko A.B.* Electrocatalytic activity of anodes in reference to Cr(III) oxidation reaction // *Electrochim. Acta.* – 1993. – Vol.38. – No. 2/3. – P.437-440.
110. *Protsenko V.S., Danilov F.I.* The corrosion-protective traits of electroplated multilayer zinc-iron-chromium deposits // *Met. Finish.* – 2010. – Vol.108. – P.28-32.
111. *Едигарян А.А., Полукаров Ю.М.* Электроосаждение и свойства осадков хрома из концентрированных растворов сернокислых растворов Cr(III) // *Защита металлов*. – 1998. – Т.34. – С.117-122.
112. *Едигарян А.А., Полукаров Ю.М.* Влияние фтор-иона на процесс осаждения хрома из сернокислых растворов // *Защита металлов*. – 1999. – Т.34. – С.24-27.
113. *Danilov F.I., Protsenko V.S., Kityk A.A.* Estimation of the protective ability of chromium coatings deposited from sulfate and methanesulfonate electrolytes based on Cr(III) // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* – 2014. – Vol.50. – P.672-678.
114. *Protsenko V.S., Kityk A.A., Danilov F.I.* Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from methanesulfonate solutions of Cr(III) salts // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* – 2014. – Vol.50. – P.384-389.
115. *Protsenko V.S., Kityk A.A., Danilov F.I.* Voltammetry study of Cr(III)/Cr(II) system in aqueous methanesulfonate solutions // *J. Electroanal. Chem.* – 2011. – Vol.661. – P.213-218.
116. *Kityk A.A., Protsenko V.S., Danilov F.I.* Voltammetry study of Cr(III)/Cr(II) system in methanesulfonate and sulfate solutions: temperature dependences // *J. Electroanal. Chem.* – 2013. – Vol.689. – P.269-275.
117. *Protsenko V.S., Kityk A.A., Danilov F.I.* Electroreduction of Cr(III) ions in methanesulphonate solution on Pb electrode // *E-J. Chem.* – 2011. – Vol.8. – No. 4. – P.1714-1719.
118. *Thick* chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: an investigation into current efficiency, electrodeposition rate and surface morphology / Protsenko, Gordiienko V.O., Danilov F.I., Kwon S.C. // *Met. Finish.* – 2011. – Vol.109. – No. 4-5. – P.33-37.
119. *Nanocrystalline* hard chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: structure, composition, electrochemical corrosion behavior, hardness and wear characteristics of deposits / Danilov F.I., Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Kwon S.C., Lee J.Y., Kim M. // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – Vol.257. – No. 18. – P.8048-8053.
120. *Electrodeposition* of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath / Protsenko V.S., Danilov F.I., Gordiienko V.O., Kwon S.C., Kim M., Lee J.Y. // *Thin Solid Films.* – 2011. – Vol. 520. – P. 380-383.
121. *Electrodeposition* of chromium coatings from sulfate-carbamide electrolytes based on Cr(III) compounds / Hordienko V.O., Protsenko V.S., Kwon S.C., Le J.-Y., Danilov F.I. // *Materials Science.* – 2011. – Vol.46. – P.647-652.
122. *Preparation* and characterization of nanocrystalline hard chromium coatings using eco-friendly trivalent chromium bath / Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Danilov F.I., Kwon S.C. // *E-J. Chem.* – 2011. – Vol.8. – No. 4. – P.1925-1929.
123. *Electroplating* of wear-resistant nanocrystalline coatings from a bath containing basic chromium(III) sulfate (chrome tanning agent) / Danilov F.I., Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Baskevich A.S., Artemchuk V.V. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* – 2013. – Vol.49. – No. 3. – P.299-303.
124. *Unusually* high current efficiency of nanocrystalline Cr electrodeposition process from trivalent chromium bath / Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Danilov F.I., Kwon S.C., Kim M., Lee J.Y. // *Surf. Eng.* – 2011. – Vol.27. – No. 9. – P.690-692.
125. *Kasian O., Luk'yanenko T., Velichenko A.* Anodic decomposition of complexing agents in electrolytes based on Cr(III) salts at composite TiO<sub>2</sub>/PtO<sub>2</sub> electrodes // *Chem. Chem. Technol.* – 2012. – Vol.6. – No. 3. – P. 241-244.
126. *Electrochemical* properties of thermally treated platinumized Ebonex® with low content of Pt / Kasian O.I., Luk'yanenko T.V., Demchenko P., Gladyshevskii R.E., Amadelli R., Velichenko A.B. // *Electrochim. Acta.* – 2013. – Vol.109. – P.630-637.
127. *Kasian O., Luk'yanenko T., Velichenko A.* Oxidation of Cr<sup>3+</sup>-ions at the composite TiO<sub>2</sub>/PtO<sub>2</sub> electrode // *ECS Trans.* – 2013. – Vol.45. – No. 9. – P.13-18.
128. *Improving* hardness and tribological characteristics of nanocrystalline Cr-C films obtained from Cr(III) plating bath using pulsed electrodeposition / Protsenko V.S., Danilov F.I., Gordiienko V.O., Baskevich A.S., Artemchuk V.V. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2012. – Vol.31. – P.281-283.
129. *Electrodeposition* of nanocrystalline chromium-carbon alloys from electrolyte based on trivalent chromium sulfate using pulsed current / Danilov F.I., Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Baskevich A.S., Artemchuk V.V. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* – 2012. – Vol.48. – P.328-333.
130. *Electrodeposition* of nanocrystalline chromium coatings from Cr(III)-based electrolyte using pulsed current / Danilov F.I., Protsenko V.S., Butyrina T.E., Krasinskii V.A., Baskevich A.S., Kwon S.C., Lee J.Y. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* – 2011. – Vol.47. – P.598-605.

131. Saravanan G., Mohan S. Pulsed electrodeposition of microcrystalline chromium from trivalent Cr-DMF bath // *J. Appl. Electrochem.* – 2009. – Vol.39. – P.1393-1397.
132. Mohan S., Vijayakumar J., Saravanan G. Influence of  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  and  $\text{AlCl}_3$  in direct and pulse current electrodeposition of trivalent chromium // *Surf. Eng.* – 2009. – Vol.25. – P.570-576.
133. Preparation of crystalline chromium coating on Cu substrate directly by DC electrodeposition from wholly environmentally acceptable Cr(III) electrolyte / Liang A., Liu Q., Zhang B., Ni L., Zhang J. // *Mater. Lett.* – 2014. – Vol.119. – P.131-134.
134. The effect of formic acid concentration on the conductivity and corrosion resistance of chromium carbide coatings electroplated with trivalent chromium / Lu C.-E., Pu N.-W., Hou K.-H., Tseng C.-C., Ger M.-D. // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol.282. – P.544-551.
135. Effects of complexing agents and current density on carbon content of trivalent chromium carbon coating and its properties / Sheu H.-H., Lin C.-H., Jian S.-Y., Lee H.-B., Yang B.-R., Ger M.-D. // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2016. – Vol.11. – P.7099-7110.
136. 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. Lett.* – 2017. – Vol.189. – P.221-224.
137. Zeng Z., Zhang J. Correlation between the structure and wear behavior of chromium coatings electrodeposited from trivalent chromium baths // *Tribol. Lett.* – 2008. – Vol.30. – P.107-111.
138. Dry sliding tribological behavior of Cr coatings electrodeposited in trivalent chromium sulphate baths / Bikulcius G., Cesuniene A., Selskiene A., Pakstas V., Matijosius T. // *Surf. Coat. Technol.* – 2017. – Vol.315. – P.130-138.
139. Dry sliding tribological behaviour of bilayer Cr/Cr coatings obtained in sulphate Cr(III) baths / Bikulcius G., Cesuniene A., Matijosius T., Selskiene A. // *Trans. Inst. Met. Finish.* – 2018. – Vol.96. – P.130-136.
140. Investigation of the properties of Cr coatings deposited in an improved Cr(III) electrolyte / Bikulcius G., Cesuniene A., Matijosius T., Selskiene A., Pakstas V. // *Chemija.* – 2019. – Vol.30. – No. 2. – P.69-77.
141. Винокуров Е.Г. Внутренние напряжения хромо-вых покрытий, электроосажденных из растворов солей хрома(III) // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2019. – Т.62. – № 12. – С.33-38.
142. Relation between color and surface morphology of electrodeposited chromium for decorative applications / Leimbach M., Tscharr C., Zapf D., Kurniawan M., Schmidt U., Bund A. // *J. Electrochem. Soc.* – 2019. – Vol.166. – P.D205-D211.
143. Hallett J.P., Welton T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2 // *Chem. Rev.* – 2011. – Vol.111. – P.3508-3576.
144. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future / Armand M., Endres F., MacFarlane D.R., Ohno H., Scrosati B. // *Nat. Mater.* – 2009. – Vol.8. – No. 8. – P.621-629.
145. Electrodeposition of metals and alloys from ionic liquids / Liu F., Deng Y., Han X., Hu W., Zhong C. // *J. Alloys Compd.* – 2016. – Vol.654. – P.163-170.
146. Surviliene S., Eugenio S., Vilar R. Chromium electrodeposition from [BMIm][BF<sub>4</sub>] ionic liquid // *J. Appl. Electrochem.* – 2011. – Vol.41. – P.107-114.
147. Electrodeposition of black chromium spectrally selective coatings from a Cr(III)-ionic liquid solution / S. Eugenio, C.M. Rangel, R. Vilar, A.M. Botelho do Rego // *Thin Solid Films.* – 2011. – Vol.519. – P.1845-1850.
148. Electrochemical aspects of black chromium electrodeposition from 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid / S. Eugenio, C.M. Rangel, R. Vilar, S. Quaresma // *Electrochim. Acta.* – 2011. – Vol.56. – P.10347-10352.
149. Electrochemical mechanism of trivalent chromium reduction in 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid / He X., Hou B., Li C., Zhu Q., Jiang Y., Wu L. // *Electrochim. Acta.* – 2014. – Vol.130. – P.245-252.
150. Electrodeposition of nanocrystalline chromium coatings based on 1-butyl-3-methylimidazolium-bromide ionic liquid / He X., Zhu Q., Hou B., Cai Y., Li C., Fu L., Wu L. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2015. – Vol.15. – P.9431-9437.
151. Electrochemical mechanism of Cr(III) reduction for preparing crystalline chromium coatings based on 1-ethyl-3-methylimidazolium bisulfate ionic liquid / He X., Li C., Jiang Y., Zhu Q., Wang W., Zhang C., Wu L. // *J. Electrochem. Soc.* – 2015. – Vol.162. – P.D435-D443.
152. Sun L., Brennecke J.F. Characterization of imidazolium chloride ionic liquids plus trivalent chromium chloride for chromium electroplating // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2015. – Vol.54. – P.4879-4890.
153. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // *Chem. Rev.* – 2014. – Vol.114. – P.11060-11082.
154. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications / Q. Zhang, K.D.O. Vigier, S. Royer, F. Jerome // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – Vol.41. – P.7108-7146.
155. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures / Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. // *Chem. Commun.* – 2003. – P.70-71.
156. Deep eutectic solvents for the production and application of new materials / L.I.N. Tome, V. Baiao, W. da Silva, C.M.A. Brett // *Appl. Mater. Today.* – 2018. – Vol.10. – P.30-50.
157. Abbott A.P., McKenzie K.J. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – Vol.8. – P.4265-4279.
158. Abbott A.P., Ryder K.S., König U. Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids // *Trans. Inst. Met.*

Finish. – 2008. – Vol.86. – P.196-204.

159. *Abbott A.P., Frisch G., Ryder K.S.* Electroplating using ionic liquids // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2013. – Vol.43. – P.335-358.

160. *Ionic* liquid analogues formed from hydrated metal salts / *A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed* // *Chem. Eur. J.* – 2004. – Vol.10. – P.3769-3774.

161. *Speciation*, physical and electrolytic properties of eutectic mixtures based on  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and urea / *Abbott A.P., Al-Barzinjy A.A., Abbott P.D., Frish G., Harris R.C., Hartley J., Ryder K.S.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol.16. – P.9047-9055.

162. *Barzinjy A.A.A.* Surface roughness reduction of Cr-films deposited from novel deep eutectic solvent: effect of acetylacetone // *Surf. Rev. Lett.* – 2019. – Vol.26. – Article No. 1850150.

163. *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. – Vol.707. – P.52-58.

164. *Mechanism* and kinetics of chromium electrochemical nucleation and growth from a choline chloride/ethylene glycol deep eutectic solvent / *Mejia-Caballero I., Aldana-Gonzalez J., Manh T.L., Romero-Romo M., Arce-Estrada E.M., Campos-Silva I., Ramirez-Silva M.T., Palomar-Pardave M.* // *J. Electrochem. Soc.* – 2018. – Vol.165. – P.D393-D401.

165. *Physico-chemical* and electrochemical studies in choline chloride based ionic liquid analogues containing trivalent chromium chloride / *M.L. Mares (Badea), O. Ciocirlan, A. Cojocaru, L. Anicai* // *Rev. Chim.* – 2013. – Vol.64. – No. 8. – P.815-824.

166. *Speciation*, conductivities, diffusivities, and electrochemical reduction as a function of water content in mixtures of hydrated chromium chloride/choline chloride / *McCalman D.C., Sun L., Zhang Y., Brennecke J.F., Maginn E.J., Schneider W.F.* // *J. Phys. Chem. B.* – 2015. – Vol.119. – P.6018-6023.

167. *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. – Vol.223. – P.48-53.

168. *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. – Vol.23. – P.637-643.

169. *Vykorystann'ya* teorii vakansii dl'ya interpretatsii danykh shhodo elektroprovodnosti ionnykh ridyn, yaki mist'yat' khrom(III) khloryd, kholin khloryd i dobavky vody / *V.S. Protsenko, L.S. Bobrova, K.S. Burmistrov, F.I. Danilov* // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2017. – No. 1. – P.27-35.

170. *Physicochemical* and electrochemical properties of deep eutectic solvents containing dissolved Ni(II) and Cr(III) salts: the effects of water content / *Protsenko V.S., Kityk A.A., Bobrova L.S., Shaiderov D.A., Danilov F.I.* // *Ionic liquids: electrochemistry, uses and challenges.* – 2017. – P.1-34.

171. *Electrodeposition* of chromium coatings from a choline chloride based ionic liquid with the addition of water / *Protsenko V.S., Bobrova L.S., Baskevich A.S., Korniy S.A., Danilov F.I.* // *J. Chem. Technol. Metall.* – 2018. – Vol.53. – P.906-915.

172. *Protsenko V., Bobrova L., Danilov F.* Trivalent chromium electrodeposition using a deep eutectic solvent // *Anti-Corr. Methods Mater.* – 2018. – Vol.65. – P.499-505.

173. *Electrolytic* deposition of hard chromium coatings from electrolyte based on deep eutectic solvent / *Protsenko V.S., Bobrova L.S., Golubtsov D.E., Korniy S.A., Danilov F.I.* // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2018. – Vol.91. – No. 7. – P.1106-1111.

174. *Corrosion* resistance and protective properties of chromium coatings electrodeposited from an electrolyte based on deep eutectic solvent / *Protsenko V.S., Bobrova L.S., Korniy S.A., Kityk A.A., Danilov F.I.* // *Funct. Mater.* – 2018. – Vol.25. – No. 3. – P.539-545.

175. *Hydrogen* evolution reaction on Cr-C electrocatalysts electrodeposited from a choline chloride based trivalent chromium plating bath / *V.S. Protsenko, L.S. Bobrova, T.E. Butyrina, F.I. Danilov* // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2019. – No. 1. – P.61-66.

Надійшла до редакції 14.01.2020

## CHROMIUM ELECTRODEPOSITION USING ELECTROLYTES BASED ON TRIVALENT CHROMIUM COMPOUNDS: A REVIEW

F.I. Danilov, V.S. Protsenko \*

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

\* e-mail: Vprotsenko7@gmail.com

The development of the processes of chromium electrodeposition from electrolytes based on trivalent chromium compounds is an urgent problem in modern applied electrochemistry. The topicality of this issue is associated with the search for an alternative to the chromium deposition processes that involve solutions of extremely hazardous and toxic compounds of hexavalent chromium. The literature data on the main trends of the development of chromium deposition processes from Cr(III)-based electrolytes are summarized in this review. The numerous data on the kinetics and mechanism of the step-wise discharge of trivalent chromium ions are analyzed. The effect of organic additives on the chromium electrodeposition is characterized. The results of the studies devoted to the influence of electrolysis conditions and electrolyte compositions on the current efficiency of chromium deposition reaction, the microstructure and the main physicochemical properties of the obtained coatings are summarized. The chromium deposition processes with the use of environmentally safe Cr(III)-based electrolytes are shown to exceed those based on Cr(VI) compounds with respect to the current efficiency, covering power and some properties of electrodeposits (corrosion and wear resistances, microhardness, etc.). It is noted that the production of high-quality thick chromium layers (with the thickness of no less than several tens micrometers) from electrolytes containing Cr(III) salts remains an important task in modern surface engineering. Much attention is being paid to the development of chromium deposition processes which are based on the ionic liquids and, especially, on their new generation, deep eutectic solvents.

**Keywords:** electrodeposition; chromium; trivalent chromium compounds; kinetics; mechanism; coatings properties; deep eutectic solvents.

### REFERENCES

1. Solodkova L.N., Kudryavtsev V.N., *Elektroliticheskoe khromirovanie* [Electrolytic deposition of chromium]. Globus Publishers, Moscow, 2007. 191 p. (in Russian).
2. Kwon S.C., Kim M., Park S.U., Kim D.Y., Kim D., Nam K.S., Choi Y. Characterization of intermediate Cr-C layer fabricated by electrodeposition in hexavalent and trivalent chromium baths. *Surface and Coatings Technology*, 2004, vol. 183, pp. 151-156.
3. Dennis J.K., Such T.E., *Nickel and chromium plating*. 3rd edition. Woodhead Publishing, 1993. 385 p.
4. Hoare J.P. On the mechanisms of chromium electrodeposition. *Journal of the Electrochemical Society*, 1979, vol. 126, pp. 190-199.
5. Hoare J.P. Electrochemical mystery story: a scientific approach to chromium plating. *Plating and Surface Finishing*, 1989, vol. 76, pp. 46-52.
6. Liebreich E. Zur Theorie der elektrolytischen Abscheidung des Chroms aus wässrigen Chromsaurelösungen. *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, 1927, vol. 33, no. 2, pp. 69-72. (in German).
7. Liebreich E. Über die Ursachen der periodischen Erscheinungen bei der Elektrolyse von Chromsäure und über die Abscheidung metallischen Chroms. *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, 1921, vol. 27, no. 5 6, pp. 94-110. (in German).
8. Blum W. Chromium plating is expanding. *Journal of the American Society for Naval Engineers*, 1927, vol. 39, no. 1, pp. 120-125.
9. Dubpernell G. History of chromium plating. *Plating & Surface Finishing*, 1984, vol. 71, no. 6, pp. 84-91.
10. Humphries C.H. Plating with chromium for wear. *Journal of the American Society for Naval Engineers*, 1926, vol. 38, no. 4, pp. 964-967.
11. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. *Official Journal of the European Union*, 2003, vol. 37, pp. 19-23.
12. Jabasingh S.A., Lalith D., Garre P. Sorption of chromium(VI) from electroplating effluent onto chitin immobilized *Mucor racemosus* sorbent (CIMRS) impregnated in rotating disk contactor blades. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, vol. 23, pp. 79-92.
13. Aydin Y.A., Aksoy N.D. Adsorption of chromium on chitosan: optimization, kinetics and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, 2009, vol. 151, pp. 188-194.
14. Fontanesi C., Giovanardi R., Cannio M., Soragni E. Chromium electrodeposition from Cr(VI) low concentration solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, vol. 38, pp. 425-436.
15. Choi Y., Kim M., Kwon S.C. Characterization of chrome layer formed by pulse plating. *Surface and Coatings Technology*, 2003, vol. 169-170, pp. 81-84.
16. Rung-Ywan T., Shinn-Tyan W. Phase stability of chromium plating from chromic acid electrolyte containing formic acid. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, vol. 137, pp. 3057-3060.
17. Hoshino S., Laitinen H.A., Hoflund G.B. The electrodeposition and properties of amorphous chromium films prepared from chromic acid solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 1986, vol. 133, pp. 681-685.
18. Danilov F.I., Protsenko V.S. Electroreduction of hexavalent chromium compounds on the gold electrode. *Russian Journal of Electrochemistry*, 1998, vol. 34, pp. 276-281.
19. Danilov F.I., Protsenko V.S. Effect of formic acid on the electroreduction of compounds of hexavalent chromium. *Russian Journal of Electrochemistry*, 1998, vol. 34, pp. 568-571.
20. Danilov F.I., Popov E.R., Burykina V.S., Protsenko V.S. Corrosive and electrochemical behavior of deposits from chromic acid electrolytes containing formic acid. *Russian Journal of Electrochemistry*, 1997, vol. 33, pp. 499-502.
21. 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 Technologies and Environmental Policy*, 2014, vol. 16, pp. 1201-1206.

22. Yoshida T., Yoshida R. XXXIV. Mechanism of chromium electrodeposition, the modified process for the electrolytic chromium alloy and a summary of the serial papers. *The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan*, 1955, vol. 58, no. 2, pp. 89-91.
23. Carter V.E., Christie I.R.A. Outdoor exposure performance of chromium electrodeposited from a trivalent electrolyte. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1973, vol. 51, pp. 41-46.
24. Ward J.J.B., Christie I.R.A. Electrodeposition of chromium from trivalent salts. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1971, vol. 49, pp. 148-152.
25. Ward J.J.B., Christie I.R.A., Carter V.E. Pilot scale evaluation of a trivalent chromium plating process. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1971, vol. 49, pp. 97-104.
26. Gianelos L. Production experience with trivalent chromium plating solutions. *Plating and Surface Finishing*, 1979, vol. 65, no. 5, pp. 56-60.
27. Anon. Trivalent chrome – a real alternative. *Finishing*, 1983, vol. 7, no. 10, pp. 20-22.
28. Song Y.B., Chin D.-T. Pulse plating of hard chromium from trivalent baths. *Plating and Surface Finishing*, 2000, vol. 87, no. 9, pp. 80-87.
29. Smart D., Such T.E., Wake S.J. A novel trivalent chromium electroplating bath. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1983, vol. 61, pp. 105-110.
30. Hong G., Siow K.S., Zhiqiang G., Hsieh A.K. Hard chromium plating from trivalent chromium solution. *Plating and Surface Finishing*, 2001, vol. 88, no. 3, pp. 69-75.
31. Zosimovich D.P. Electrochemical preparation of chromium. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, 1980, vol. 46, pp. 723-728. (in Russian).
32. Kolotykin Ya.M., Larchenko E.A., Florianovich G.M. The mechanism of accelerated chromium deposition during simultaneous cathodic discharge of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$ . *Russian Journal of Electrochemistry*, 1996, vol. 32, pp. 399-402.
33. Drela I., Szykarczuk J., Kubicki J. Electroreduction of chromium (III) - acetate complex to metallic chromium on the copper electrode. *Electrochimica Acta*, 1988, vol. 33, pp. 589-592.
34. Drela I., Szykarczuk J., Kubicki J. Electrodeposition of chromium from Cr (III) electrolytes in the presence of formic acid. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1989, vol. 19, pp. 933-936.
35. Demin A.A., Bolotina I.A., Gusarova I.A., Danilov F.I. Effect of different factors on the current efficiency and covering power in a sulfate chromium plating bath. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 1985, no. 78, pp. 15-19. (in Russian).
36. Datta J. Chrom(III)-Baeder: Grundlagen fuer die Entwicklung, Eigenschaften, Abscheidungsmechanismus [Trivalent chromium baths: principles for development, properties, and deposition mechanisms]. *Galvanotechnik*, 1982, vol. 73, no. 2, pp. 106-112. (in German).
37. Yuodis K.K., Skominas V.Yu., Matulis Yu.Yu. Investigation of electrochemical reactions in sulfate solutions of  $\text{Cr}^{3+}$  by the method of rotating ring-disc electrode. (The effect of some ligands on the process of  $\text{Cr}^{3+}$  electroreduction). *Trudy AN LitSSR*, 1978, vol. 4(107), pp. 37-46. (in Russian).
38. Tomashova G.I., Vagramyan A.T. About the mechanism of chromium electrodeposition from its trivalent compounds. *Zashchita Metallov*, 1968, vol. 4, pp. 403-408. (in Russian).
39. Kudravytsev N.T., Potapov I.I., Sorokina N.G. Investigation of the electrodeposition of chromium from solution of its trivalent compounds. *Zashchita Metallov*, 1965, vol. 1, pp. 304-307. (in Russian).
40. Edigaryan A.A., Polukarov Yu.M. Chromium deposition from diluted sulfate solutions. *Protection of Metals*, 1996, vol. 32, pp. 461-464.
41. Kolthoff I.M., Lingane J.J., *Polarography*. Interscience Publishers, New York, 1941. 508 p.
42. Pamfilov A.V., Lopushanskaya A.I., Balter A.M. Irreversible processes in polarography. Chromium nitrate. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 1962, vol. 36, pp. 2481-2486. (in Russian).
43. Fischerova E., Fischer O. Polarographisches Verhalten einiger Chromkomplexe. I. Hexarhodanochromat(III)-Ion. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1961, vol. 26, no. 10, pp. 2570-2586. (in German).
44. Szykarczuk J., Drela I., Kubicki J. Electrochemical behaviour of chromium (III) in the presence of formic acid – I. *Electrochimica Acta*, 1989, vol. 34, pp. 399-403.
45. Howarth J.N., Pletcher D. The electrodeposition of chromium from chromium(III) solutions – a study using microelectrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1988, vol. 18, pp. 644-652.
46. Drela I., Szykarczuk J., Kubicki J. Electroreduction of chromium(III) – acetate complex to metallic chromium on the copper electrode. *Electrochimica Acta*, 1988, vol. 33, pp. 589-592.
47. Song Y.B., Chin D.-T. Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process. *Electrochimica Acta*, 2002, vol. 48, pp. 349-356.
48. Zeng Z., Sun Y., Zhang J. The electrochemical reduction mechanism of trivalent chromium in the presence of formic acid. *Electrochemistry Communications*, 2009, vol. 11, pp. 331-334.
49. Vargalyuk V.F., Seredyuk V.O. Features of the process of electroreduction of chromium(III) cations. *Naukovyi Visnyk Chernivetskogo Universytetu. Seriya Khimiya*, 2008, no. 399-400, pp. 119-121. (in Ukrainian).
50. Seredyuk V.O., Vargalyuk V.F. Effect of the composition of inner sphere of  $\text{Cr}^{3+}$  cations on the dynamics of chromium deposition. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2011, no. 4(2), pp. 174-176. (in Ukrainian).
51. Kuznetsov V.V., Vinokurov E.G., Kudravytsev V.N. Kinetics of electroreduction of  $\text{Cr}^{3+}$  ions in sulfate solutions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2001, vol. 37, pp. 699-703.

52. Kuznetsov V.V., Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N. Effect of hydrodynamic electrolysis conditions on the kinetics of cathodic processes in chromium(III) sulfate electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2000, vol. 36, pp. 756-760.
53. Ben-Ali M.N., Danilov F.I., Mandryka M.M. Chromium(III) ion electroreduction from a formate bath. *Soviet Electrochemistry*, 1991, vol. 27, no. 4, pp. 484-487.
54. Danilov F.I., Protsenko V.S. Kinetics and mechanism of chromium electroplating from Cr(III) baths. *Protection of Metals*, 2001, vol. 37, pp. 223-228.
55. Danilov F.I., Protsenko V.S., Butyrina T.E. Chromium electrodeposition kinetics in solutions of Cr(III) complex ions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2001, vol. 37, pp. 704-709.
56. Protsenko V.S., Butyrina T.E., Danilov F.I. Applying a theory of generalized variables to electrochemical kinetics: interpreting the results of studying chromium deposition from Cr(III) baths. *Protection of Metals*, 2007, vol. 43, pp. 398-406.
57. Protsenko V., Danilov F. Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds. *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54, pp. 5666-5672.
58. Danilov F.I., Protsenko V.S., Gordiienko V.O. Electrode processes occurring during the electrodeposition of chromium-carbon coatings from solutions of Cr(III) salts with carbamide and formic acid additions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2013, vol. 49, pp. 475-482.
59. Protsenko V.S., Danilov F.I. Application of dimensional analysis and similarity theory for simulation of electrode kinetics described by the Marcus-Hush-Chidsey formalism. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012, vol. 669, pp. 50-54.
60. Protsenko V.S., Danilov F.I. Multistep electrochemical reactions involving transport of intermediates between the near-electrode layer and the bulk solution: a kinetics analysis based on theory of generalized variables (theory of similarity). *Russian Journal of Electrochemistry*, 2005, vol. 41, pp. 108-112.
61. Ibl N. The use of dimensionless groups in electrochemistry. *Electrochimica Acta*, 1959, vol. 1, pp. 117-129.
62. Lira I. Dimensional analysis made simple. *European Journal of Physics*, 2013, vol. 34, pp. 1391-1401.
63. Phuong N.V., Kwon S.-C., Lee J.-Y., Shin J., Huy B.T., Lee Y.-I. Mechanistic study on the effect of PEG molecules in a trivalent chromium electrodeposition process. *Microchemical Journal*, 2011, vol. 99, pp. 7-14.
64. Phuong N.V., Kwon S.C., Lee J.Y., Lee J.H., Lee K.H. The effects of pH and polyethylene glycol on the Cr(III) solution chemistry and electrodeposition of chromium. *Surface and Coatings Technology*, 2012, vol. 206, pp. 4349-4355.
65. Li L., Wang Z., Wang M.-Y., Zhang Y. Modulation of active Cr(III) complexes by bath preparation to adjust Cr(III) electrodeposition. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2013, vol. 20, pp. 902-908.
66. Lu C.-E., Lee J.-L., Sheu H.-H., Hou K.-H., Tseng C.-C., Ger M.-D. Preparation and characterizations of high carbon content Cr-C coatings electroplated from a trivalent chromium-based bath. *International Journal of Electrochemical Science*, 2015, vol. 10, pp. 5405-5419.
67. Wijenberg J.H.O.J., Steegh M., Aarnts M.P., Lammers K.R., Mol J.M.C. Electrodeposition of mixed chromium metal-carbide-oxide coatings from a trivalent chromium-formate electrolyte without a buffering agent. *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 173, pp. 819-826.
68. Danilov F.I., Loshkarev M.A., Sechin L.G., Shatukhin I.G. Effect of the nature and occupancy of an organic adsorbate on the kinetics of electrode processes. *Soviet Electrochemistry*, 1979, vol. 15, no. 8, pp. 957-962.
69. Danilov F., Obratsov V., Kapitonov A. The inhibiting effect of organic substances at polycrystalline and amalgam electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, vol. 552, pp. 69-76.
70. Damaskin B., Nekrasov L., Petrii O., Podlovchenko B., Stenina E., Fedorovitch N., *Elektrodniye processi v rastvorach organicheskikh soyedineniy* [Electrode processes in solutions of organic compounds]. MGU Publishers, Moscow, 1985.
71. Burdykina R.I., *Elektrokhimiya soedinenii khroma (III) i khroma (VI)* [Electrochemistry of compounds of chromium (III) and chromium (VI)]. Voronezhskii politekhnicheskii institut Publishers, Voronezh, 1991. 166 p. (in Russian).
72. Burdykina R.I., Falicheva A.I. Ostsillopolarograficheskoe izuchenie reaktii vosstanovleniya Cr(III) v prusutstvii aminokislot [Oscillopolarographic investigation of the reaction of Cr(III) reduction in the presence of aminoacetic acids. *Elektrokhimiya*, 1973, vol. 9, no. 9, pp. 1272-1274. (in Russian).
73. Surviliene S., Nivinskiene O., Cesuniene A., Selskis A. Effect of Cr(III) solution chemistry on electrodeposition of chromium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006, vol. 36, pp. 649-654.
74. Surviliene S., Jasulaitiene V., Nivinskiene O., Cesuniene A. Effect of hydrazine and hydroxylaminophosphate on chrome plating from trivalent electrolytes. *Applied Surface Science*, 2007, vol. 253, pp. 6738-6743.
75. Demin A.A., Nechaev E.A., Danilov F.I. Influence of organic substances on chromium electrodeposition from Cr(III)-based electrolytes. *Soviet Electrochemistry*, 1987, vol. 23, no. 2, pp. 235-238.
76. Danilov F.I., Protsenko V.S., Butyrina T.E., Vasil'eva E.A., Baskevich A.S. Electroplating of chromium coatings from Cr(III)-based electrolytes containing water soluble polymer. *Protection of Metals*, 2006, vol. 42, pp. 560-569.
77. Protsenko V., Gordiienko V., Butyrina T., Vasil'eva E., Danilov F. Hard chromium electrodeposition from a trivalent chromium bath containing water-soluble polymer. *Turkish Journal of Chemistry*, 2014, vol. 38, pp. 50-55.
78. Lee J.-Y., Kim M., Kwon S.-C. Effect of polyethylene glycol on electrochemically deposited trivalent chromium layers. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, vol. 19, pp. 819-823.

79. Zhang W., Shi L., Niu D., Xu H., Zhang X., Hu S. Effect of methoxypolyethylene glycol on trivalent chromium electrodeposition. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, vol. 14, pp. 6586-6602.
80. Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N., Bondar V.V. Certain laws of the electrodeposition of a chromium-phosphorus alloy. *Protection of Metals*, 1992, vol. 27, pp. 363-367.
81. Kuznetsov V.V., Vinokurov E.G., Telezhkina A.V., Filatova E.A. Electrodeposition of corrosion-resistant Cr-P and Cr-P-W coatings from solutions based on compounds of trivalent chromium. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2019, vol. 23, pp. 2367-2376.
82. Li B., Lin A., Gan F. Preparation and characterization of Cr-P coatings by electrodeposition from trivalent chromium electrolytes using malonic acid as complex. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201, pp. 2578-2586.
83. Zeng Z., Liang A., Zhang J. Electrochemical corrosion behavior of chromium-phosphorus coatings electrodeposited from trivalent chromium baths. *Electrochimica Acta*, 2008, vol. 53, pp. 7344-7349.
84. Ramezani-Varzaneh H.A., Allahkaram S.R., Isakhani-Zakaria M. Effects of phosphorus content on corrosion behavior of trivalent chromium coatings in 3.5 wt.% NaCl solution. *Surface and Coatings Technology*, 2014, vol. 244, pp. 158-165.
85. Schroder N., Sonntag B., Plieth W. Deposition of amorphous chromium layers. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, vol. 16, pp. 3551-3558.
86. Vykhodtseva L.N., Lubnin E.N., Polukarov Yu.M., Safonov V.A. Composition of chemisorption layers forming on a chromium electrode in sulfuric acid solutions of formaldehyde and formic, oxalic, and glyoxylic acids. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2005, vol. 41, pp. 919-924.
87. Baral A., Engelken R. Modeling, optimization, and comparative analysis of trivalent chromium electrodeposition from aqueous glycine and formic acid baths. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, vol. 152, pp. C504-C512.
88. Vykhodtseva L.N., Edigaryan A.A., Lubnin E.N., Polukarov Yu.M., Safonov V.A. Composition, structure, and corrosion-electrochemical properties of chromium coatings deposited from chromium(III) electrolytes containing formic acid and its derivatives. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2004, vol. 40, pp. 387-393.
89. Safonov V.A., Vykhodtseva L.N., Edigaryan A.A., Aliev A.D., Molodkina E.B., Danilov A.I., Lubnin E.N., Polukarov Yu.M. Corrosion-electrochemical behavior of chromium deposits obtained from sulfuric acid solutions containing oxalates. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2001, vol. 37, pp. 127-134.
90. Lubnin E.N., Edigaryan A.A., Polukarov Yu.M. X-ray photoelectron spectroscopy of chromium layers electrodeposited from oxalate-sulfate solutions. *Protection of Metals*, 2000, vol. 36, pp. 301-305.
91. Polukarov Yu.M., Safonov V.A., Edigaryan A.A., Vykhodtseva L.N. Chrome plating from sulfate-oxalate Cr(III) baths. Structure, composition, and corrosion behavior. *Protection of Metals*, 2001, vol. 37, pp. 447-451.
92. Edigaryan A.A., Safonov V.A., Lubnin E.N., Vykhodtseva L.N., Chusova G.E., Polukarov Yu.M. Properties and preparation of amorphous chromium carbide electroplates. *Electrochimica Acta*, 2002, vol. 47, pp. 2775-2786.
93. Zeng Z., Wang L., Liang A., Chen L., Zhang J. Fabrication of a nanocrystalline Cr-C layer with excellent anti-wear performance. *Materials Letters*, 2007, vol. 61, pp. 4107-4109.
94. Zeng Z., Wang L., Liang A., Zhang J. Tribological and electrochemical behavior of thick Cr-C alloy coatings electrodeposited in trivalent chromium bath as an alternative to conventional Cr coatings. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 52, pp. 1366-1373.
95. Huang C.A., Lieu U.W., Chuang C.H. Role of nickel undercoat and reduction-flame heating on the mechanical properties of Cr-C deposit electroplated from a trivalent chromium based bath. *Surface and Coatings Technology*, 2009, vol. 203, pp. 2921-2926.
96. Huang C.A., Liu Y.W., Chuang C.H. The hardening mechanism of a chromium-carbon deposit electroplated from a trivalent chromium-based bath. *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, pp. 4902-4904.
97. Huang C.A., Liu Y.W., Chuang-Chen Y. Role of carbon in the chromium deposit electroplated from a trivalent chromium-based bath. *Surface and Coatings Technology*, 2011, vol. 205, pp. 3461-3466.
98. Ghaziof S., Golozar M.A., Raeissi K. Characterization of as-deposited and annealed Cr-C alloy coatings produced from a trivalent chromium bath. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, vol. 496, pp. 164-168.
99. Ghaziof S., Raeissi K., Golozar M.A. Improving the corrosion performance of Cr-C amorphous coatings on steel substrate by modifying the steel surface preparation. *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 205, pp. 2174-2183.
100. Sziraki L., Kuzmann E., Papp K., Chisholm C.U., El-Sharif M.R., Havancsak K. Electrochemical behaviour of amorphous electrodeposited chromium coatings. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, vol. 133, pp. 1092-1100.
101. Liang A., Zhang J. Why the decorative chromium coating electrodeposited from trivalent chromium electrolyte containing formic acid is darker. *Surface and Coatings Technology*, 2012, vol. 206, pp. 3614-3618.
102. Chien C.W., Liu C.L., Chen F.J., Lin K.H., Lin C.S. Microstructure and properties of carbon-sulfur-containing chromium deposits electroplated in trivalent chromium baths with thiosalicylic acid. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 72, pp. 74-80.
103. Vykhodtseva L.N., Kulakova I.I., Safonov V.A. Electrocatalytic formation of polymolecular products at the cathodic polarization of polycrystalline chromium in sulfuric acid solutions of formic and oxalic acids. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2008, vol. 44, pp. 877-883.

104. Safonova O.V., Vykhodtseva L.N., Polyakov N.A., Swarbrick J.C., Sikora M., Glatzel P., Safonov V.A. Chemical composition and structural transformations of amorphous chromium coatings electrodeposited from Cr(III) electrolytes. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 56, pp. 145-153.
105. Safonov V.A., Vykhodtseva L.N., Polukarov Y.M., Safonova O.V., Smolentsev G., Sikora M., Eeckhout S.G., Glatzel P. Valence-to-core X-ray emission spectroscopy identification of carbide compounds in nanocrystalline Cr coatings deposited from Cr(III) electrolytes containing organic substances. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 110, pp. 23192-23196.
106. Safonov V.A., Habazaki H., Glatzel P., Fishgoit L.A., Drozhzhin O.A., Lafuerza S., Safonova O.V. Application of valence-to-core X-ray emission spectroscopy for identification and estimation of amount of carbon covalently bonded to chromium in amorphous Cr-C coatings prepared by magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 2018, vol. 427, pp. 566-572.
107. Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Danilov F.I. Unusual «chemical» mechanism of carbon co-deposition in Cr-C alloy electrodeposition process from trivalent chromium bath. *Electrochemistry Communications*, 2012, vol. 17, pp. 85-87.
108. Danilov F.I., Velichenko A.B., Loboda S.M., Kalinovskaya S.E. Anodic processes in a sulfate electrolyte on the basis of trivalent chromium salts. *Soviet Electrochemistry*, 1987, vol. 23, no. 7, pp. 934-937.
109. Danilov F.I., Velichenko A.B. Electrocatalytic activity of anodes in reference to Cr(III) oxidation reaction. *Electrochimica Acta*, 1993, vol. 38, pp. 437-440.
110. Protsenko V.S., Danilov F.I. The corrosion-protective traits of electroplated multilayer zinc-iron-chromium deposits. *Metal Finishing*, 2010, vol. 108, pp. 28-32.
111. Edigaryan A.A., Polukarov Yu.M. Electroplating from concentrated Cr(III) sulfate solutions and the properties of chromium deposits. *Protection of Metals*, 1998, vol. 34, pp. 95-100.
112. Edigaryan A.A., Polukarov Yu.M. Effect of fluoride ions on chromium deposition from sulfuric acid solutions of Cr(III). *Protection of Metals*, 1999, vol. 35, pp. 1-3.
113. Danilov F.I., Protsenko V.S., Kityk A.A. Estimation of the protective ability of chromium coatings deposited from sulfate and methanesulfonate electrolytes based on Cr(III). *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2014, vol. 50, pp. 672-678.
114. Protsenko V.S., Kityk A.A., Danilov F.I. Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from methanesulfonate solutions of Cr(III) salts. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014, vol. 50, pp. 384-389.
115. Protsenko V.S., Kityk A.A., Danilov F.I. Voltammetry study of Cr(III)/Cr(II) system in aqueous methanesulfonate solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, vol. 661, pp. 213-218.
116. Kityk A.A., Protsenko V.S., Danilov F.I. Voltammetry study of Cr(III)/Cr(II) system in methanesulfonate and sulfate solutions: temperature dependences. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, vol. 689, pp. 269-275.
117. Protsenko V.S., Kityk A.A., Danilov F.I. Electroreduction of Cr(III) ions in methanesulfonate solution on Pb electrode. *E-Journal of Chemistry*, 2011, vol. 8, no. 4, pp. 1714-1719.
118. Protsenko, Gordiienko V.O., Danilov F.I., Kwon S.C. Thick chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: an investigation into current efficiency, electrodeposition rate and surface morphology. *Metal Finishing*, 2011, vol. 109, no. 4-5, pp. 33-37.
119. Danilov F.I., Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Kwon S.C., Lee J.Y., Kim M. Nanocrystalline hard chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: structure, composition, electrochemical corrosion behavior, hardness and wear characteristics of deposits. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, pp. 8048-8053.
120. Protsenko V.S., Danilov F.I., Gordiienko V.O., Kwon S.C., Kim M., Lee J.Y. Electrodeposition of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath. *Thin Solid Films*, 2011, vol. 520, pp. 380-383.
121. Hordienko V.O., Protsenko V.S., Kwon S.C., Le J.-Y., Danilov F.I. Electrodeposition of chromium coatings from sulfate-carbamide electrolytes based on Cr(III) compounds. *Materials Science*, 2011, vol. 46, pp. 647-652.
122. Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Danilov F.I., Kwon S.C. Preparation and characterization of nanocrystalline hard chromium coatings using eco-friendly trivalent chromium bath. *E-Journal of Chemistry*, 2011, vol. 8, no. 4, pp. 1925-1929.
123. Danilov F.I., Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Baskevich A.S., Artemchuk V.V. Electroplating of wear-resistant nanocrystalline coatings from a bath containing basic chromium(III) sulfate (chrome tanning agent). *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2013, vol. 49, pp. 299-303.
124. Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Danilov F.I., Kwon S.C., Kim M., Lee J.Y. Unusually high current efficiency of nanocrystalline Cr electrodeposition process from trivalent chromium bath. *Surface Engineering*, 2011, vol. 27, pp. 690-692.
125. Kasian O., Luk'yanenko T., Velichenko A. Anodic decomposition of complexing agents in electrolytes based on Cr(III) salts at composite TiO<sub>x</sub>/PtO<sub>y</sub> electrodes. *Chemistry & Chemical Technology*, 2012, vol. 6, pp. 241-244.
126. Kasian O.I., Luk'yanenko T.V., Demchenko P., Gladyshevskii R.E., Amadelli R., Velichenko A.B. Electrochemical properties of thermally treated platinized Ebonex® with low content of Pt. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 109, pp. 630-637.
127. Kasian O., Luk'yanenko T., Velichenko A. Oxidation of Cr<sup>3+</sup>-ions at the composite TiO<sub>x</sub>/PtO<sub>y</sub> electrode. *ECS Transactions*, 2013, vol. 45, pp. 13-18.
128. Protsenko V.S., Danilov F.I., Gordiienko V.O., Baskevich A.S., Artemchuk V.V. Improving hardness and tribological characteristics of nanocrystalline Cr-C films obtained from Cr(III) plating bath using pulsed electrodeposition. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, vol. 31, pp. 281-283.



129. Danilov F.I., Protsenko V.S., Gordiienko V.O., Baskevich A.S., Artemchuk V.V. Electrodeposition of nanocrystalline chromium-carbon alloys from electrolyte based on trivalent chromium sulfate using pulsed current. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2012, vol. 48, pp. 328-333.
130. Danilov F.I., Protsenko V.S., Butyrina T.E., Krasinskii V.A., Baskevich A.S., Kwon S.C., Lee J.Y. Electrodeposition of nanocrystalline chromium coatings from Cr(III)-based electrolyte using pulsed current. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2011, vol. 47, pp. 598-605.
131. Saravanan G., Mohan S. Pulsed electrodeposition of microcrystalline chromium from trivalent Cr-DMF bath. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, vol. 39, pp. 1393-1397.
132. Mohan S., Vijayakumar J., Saravanan G. Influence of  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  and  $\text{AlCl}_3$  in direct and pulse current electrodeposition of trivalent chromium. *Surface Engineering*, 2009, vol. 25, pp. 570-576.
133. Liang A., Liu Q., Zhang B., Ni L., Zhang J. Preparation of crystalline chromium coating on Cu substrate directly by DC electrodeposition from wholly environmentally acceptable Cr(III) electrolyte. *Materials Letters*, 2014, vol. 119, pp. 131-134.
134. Lu C.-E., Pu N.-W., Hou K.-H., Tseng C.-C., Ger M.-D. The effect of formic acid concentration on the conductivity and corrosion resistance of chromium carbide coatings electroplated with trivalent chromium. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 282, pp. 544-551.
135. Sheu H.-H., Lin C.-H., Jian S.-Y., Lee H.-B., Yang B.-R., Ger M.-D. Effects of complexing agents and current density on carbon content of trivalent chromium carbon coating and its properties. *International Journal of Electrochemical Science*, 2016, vol. 11, pp. 7099-7110.
136. Liang A., Li Y., Liang H., Ni L., Zhang J. A favorable chromium coating electrodeposited from Cr(III) electrolyte reveals anti-wear performance similar to conventional hard chromium. *Materials Letters*, 2017, vol. 189, pp. 221-224.
137. Zeng Z., Zhang J. Correlation between the structure and wear behavior of chromium coatings electrodeposited from trivalent chromium baths. *Tribology Letters*, 2008, vol. 30, pp. 107-111.
138. Bikulcius G., Cesuniene A., Selskiene A., Pakstas V., Matijosius T. Dry sliding tribological behavior of Cr coatings electrodeposited in trivalent chromium sulphate baths. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 315, pp. 130-138.
139. Bikulcius G., Cesuniene A., Matijosius T., Selskiene A. Dry sliding tribological behaviour of bilayer Cr/Cr coatings obtained in sulphate Cr(III) baths. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2018, vol. 96, pp. 130-136.
140. Bikulcius G., Cesuniene A., Matijosius T., Selskiene A., Pakstas V. Investigation of the properties of Cr coatings deposited in an improved Cr(III) electrolyte. *Chemija*, 2019, vol. 30, no. 2, pp. 69-77.
141. Vinokurov E.G. Internal stress of chrome coatings electrodeposited from solutions of chromium (III) salts. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2019, vol. 62, no. 12, pp. 33-38. (in Russian).
142. Leimbach M., Tschaar C., Zapf D., Kurniawan M., Schmidt U., Bund A. Relation between color and surface morphology of electrodeposited chromium for decorative applications. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, vol. 166, pp. D205-D211.
143. Hallett J.P., Welton T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2. *Chemical Reviews*, 2011, vol. 111, pp. 3508-3576.
144. Armand M., Endres F., MacFarlane D.R., Ohno H., Scrosati B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nature Materials*, 2009, vol. 8, no. 8, pp. 621-629.
145. Liu F., Deng Y., Han X., Hu W., Zhong C. Electrodeposition of metals and alloys from ionic liquids. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 654, pp. 163-170.
146. Surviliene S., Eugenio S., Vilar R. Chromium electrodeposition from [BMIm][BF<sub>4</sub>] ionic liquid. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011, vol. 41, pp. 107-114.
147. Eugenio S., Rangel C.M., Vilar R., Botelho do Rego A.M. Electrodeposition of black chromium spectrally selective coatings from a Cr(III)-ionic liquid solution. *Thin Solid Films*, 2011, vol. 519, pp. 1845-1850.
148. Eugenio S., Rangel C.M., Vilar R., Quaresma S. Electrochemical aspects of black chromium electrodeposition from 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid. *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, pp. 10347-10352.
149. He X., Hou B., Li C., Zhu Q., Jiang Y., Wu L. Electrochemical mechanism of trivalent chromium reduction in 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid. *Electrochimica Acta*, 2014, vol. 130, pp. 245-252.
150. He X., Zhu Q., Hou B., Cai Y., Li C., Fu L., Wu L. Electrodeposition of nanocrystalline chromium coatings based on 1-butyl-3-methylimidazolium-bromide ionic liquid. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, vol. 15, pp. 9431-9437.
151. He X., Li C., Jiang Y., Zhu Q., Wang W., Zhang C., Wu L. Electrochemical mechanism of Cr(III) reduction for preparing crystalline chromium coatings based on 1-ethyl-3-methylimidazolium bisulfate ionic liquid. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, vol. 162, pp. D435-D443.
152. Sun L., Brennecke J.F. Characterization of imidazolium chloride ionic liquids plus trivalent chromium chloride for chromium electroplating. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, vol. 54, pp. 4879-4890.
153. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemical Reviews*, 2014, vol. 114, pp. 11060-11082.
154. Zhang Q., Vigier K.D.O., Royer S., Jerome F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 2012, vol. 41, pp. 7108-7146.

155. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*, 2003, pp. 70-71.
156. Tome L.I.N., Baião V., da Silva W., Brett C.M.A. Deep eutectic solvents for the production and application of new materials. *Applied Materials Today*, 2018, vol. 10, pp. 30-50.
157. Abbott A.P., McKenzie K.J. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, vol. 8, pp. 4265-4279.
158. Abbott A.P., Ryder K.S., König U. Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2008, vol. 86, pp. 196-204.
159. Abbott A.P., Frisch G., Ryder K.S. Electroplating using ionic liquids. *Annual Review of Materials Research*, 2013, vol. 43, pp. 335-358.
160. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K. Ionic liquid analogues formed from hydrated metal salts. *Chemistry – A European Journal*, 2004, vol. 10, pp. 3769-3774.
161. Abbott A.P., Al-Barzinjy A.A., Abbott P.D., Frish G., Harris R.C., Hartley J., Ryder K.S. Speciation, physical and electrolytic properties of eutectic mixtures based on  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and urea. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, vol. 16, pp. 9047-9055.
162. Barzinjy A.A.A. Surface roughness reduction of Cr-films deposited from novel deep eutectic solvent: effect of acetylacetone. *Surface Review and Letters*, 2019, vol. 26, article no. 1850150.
163. Ferreira E.S.C., Pereira C.M., Silva A.F. Electrochemical studies of metallic chromium electrodeposition from a Cr(III) bath. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, vol. 707, pp. 52-58.
164. Mejía-Caballero I., Aldana-González J., Manh T.L., Romero-Romo M., Arce-Estrada E.M., Campos-Silva I., Ramirez-Silva M.T., Palomar-Pardave M. Mechanism and kinetics of chromium electrochemical nucleation and growth from a choline chloride/ethylene glycol deep eutectic solvent. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, vol. 165, pp. D393-D401.
165. Mares (Badea) M.L., Ciocirlan O., Cojocaru A., Anicai L. Physico-chemical and electrochemical studies in choline chloride based ionic liquid analogues containing trivalent chromium chloride. *Revista de Chimie*, 2013, vol. 64, no. 8, pp. 815-824.
166. McCalman D.C., Sun L., Zhang Y., Brennecke J.F., Maginn E.J., Schneider W.F. Speciation, conductivities, diffusivities, and electrochemical reduction as a function of water content in mixtures of hydrated chromium chloride/choline chloride. *Journal of Physical Chemistry B*, 2015, vol. 119, pp. 6018-6023.
167. 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. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, vol. 223, pp. 48-53.
168. 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, vol. 23, pp. 637-643.
169. Protsenko V.S., Bobrova L.S., Burmistrov K.S., Danilov F.I. The application of hole theory for the interpretation of data on conductivity of ionic liquids containing chromium(III) chloride, choline chloride and water additives. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2017, no. 1, pp. 27-35.
170. Protsenko V.S., Kityk A.A., Bobrova L.S., Shaiderov D.A., Danilov F.I. Physicochemical and electrochemical properties of deep eutectic solvents containing dissolved Ni(II) and Cr(III) salts: the effects of water content. In: Binh Xuan (ed.) *Ionic liquids: electrochemistry, uses and challenges*. Nova Science Publishers, Inc., New York, 2017, pp. 1-34.
171. Protsenko V.S., Bobrova L.S., Baskevich A.S., Korniy S.A., Danilov F.I. Electrodeposition of chromium coatings from a choline chloride based ionic liquid with the addition of water. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 2018, vol. 53, pp. 906-915.
172. Protsenko V., Bobrova L., Danilov F. Trivalent chromium electrodeposition using a deep eutectic solvent. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2018, vol. 65, pp. 499-505.
173. Protsenko V.S., Bobrova L.S., Golubtsov D.E., Korniy S.A., Danilov F.I. Electrolytic deposition of hard chromium coatings from electrolyte based on deep eutectic solvent. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018, vol. 91, pp. 1106-1111.
174. Protsenko V.S., Bobrova L.S., Korniy S.A., Kityk A.A., Danilov F.I. Corrosion resistance and protective properties of chromium coatings electrodeposited from an electrolyte based on deep eutectic solvent. *Functional Materials*, 2018, vol. 25, pp. 539-545.
175. Protsenko V.S., Bobrova L.S., Butyrina T.E., Danilov F.I. Hydrogen evolution reaction on Cr-C electrocatalysts electrodeposited from a choline chloride based trivalent chromium plating bath. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2019, no. 1, pp. 61-66.