

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ХРОМА(III)

Е.Г. Винокуров

Евгений Геннадьевич Винокуров

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Российская Федерация, 125047

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, Российская Федерация

E-mail: vin-62@mail.ru

Получены данные о внутренних напряжениях, возникающих в покрытиях хромом, электроосажденных из растворов на основе сульфата трехвалентного хрома. При малых толщинах (до 1 - 3 мкм) покрытия характеризуются внутренними напряжениями растяжения, величина которых составляет 250 - 300 МПа и мало зависят от плотности тока и pH раствора. При увеличении толщины покрытий с увеличением pH от 1,2 до 1,6 и плотности тока от 30 до 35 А/дм² происходит уменьшение толщины покрытий, при которой достигается отсутствие внутренних напряжений ($\sigma = 0$ МПа), наблюдается переход к напряжениям сжатия и усиливается различие между внутренними напряжениями покрытий при больших толщинах ((-10) - (-50) МПа). Проводится соотнесение этих результатов с содержанием элементных примесей (водород - 10,5 - 13 ат. % (26 - 32 мл H₂/г Cr), кислород - 0,06 - 0,6 ат. %, углерод - 0,04 - 7,8 ат. %) в покрытиях и сравнение со сведениями для покрытий, полученных из электролита хромирования на основе хромовой кислоты (водород - 1,8 ат. %, кислород - 1,2 ат. %, углерод - 0 ат. %). Показано, что наличие напряжений сжатия в покрытиях хромом вследствие включения примесей (в том числе карбидов) является основной причиной, ограничивающей достижение характеристик, соответствующих покрытиям, полученным из растворов на основе хромовой кислоты.

Ключевые слова: внутренние напряжения, износ, твердость, физико-механические свойства, хром, хромирование, электролиты на основе соединений Cr(III)

INTERNAL STRESS OF CHROME COATINGS ELECTRODEPOSITED FROM SOLUTIONS OF CHROMIUM (III) SALTS

E.G. Vinokurov

Evgeniy G. Vinokurov

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Leninskiy ave., 31, bld. 4, Moscow, Russia

E-mail: vin-62@mail.ru

Experimental data on internal stress in chromium coatings electrodeposited from Cr(III)-solutions have been obtained. Tensile stress 250-300 MPa is observed in thin coatings with thickness was below 1-3 μ m. The internal stress is practically independent on current density and pH of the solution. A reduction in the plate thickness corresponding to $\sigma=0$ is observed, when pH has changed from 1.2 to 1.6 and current density from 30 to 35 A/dm² at higher values of pH and current density compressive stress is observed and increases the difference in the stress values at greater thicknesses of the coatings: ((-10) - (-50) MPa). These results have been compared with similar data for the coatings deposited from Cr(VI) solutions including the effects of the non-metal inclusions in the coatings (for Cr(III)-bath H - 10.5 - 13 at. % (26 - 32 ml H₂ / g Cr), O - 0.06-0.6 at. %, C - 0.04-7.8 at. %; for Cr(VI)-bath H - 1.8 at. %, O - 1.2 at. %, C - 0 at. %)). Compressive stress, related with the inclusions (including carbides) is the major cause, limiting the possibility to improve the characteristics of chromium coatings and to deposit coatings of the quality comparable to that of chrome plated from Cr(VI) baths.

Key words: chrome, chromium plating, hardness, physico-machanical properties, stress, trivalent chromium solutions, wear

Для цитирования:

Винокуров Е.Г. Внутренние напряжения хромовых покрытий, электроосажденных из растворов солей хрома(III). *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 33–38

For citation:

Vinokurov E.G. Internal stress of chrome coatings electrodeposited from solutions of chromium (III) salts. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 12. P. 33–38

ВВЕДЕНИЕ

Разработка экологически менее вредных составов растворов на основе солей Cr(III) для электроосаждения покрытий хромом и его сплавами привлекают в последнее время все большее внимание исследователей [1-8]. Особенно актуальной остается задача получения толстослойных покрытий, имеющих инженерные характеристики (микротвердость, интенсивность износа, защитная способность и др.), соответствующие покрытиям, полученным из растворов на основе хромовой кислоты [9, 10]. Для решения этой задачи автором совместно с коллегами был предложен состав раствора на основе сернокислого хрома, содержащий в качестве лигандов муравьиную кислоту и карбамид [11]. Исследованы кинетика электроосаждения хрома [12, 13] и его характеристики [11, 14]. Состав, свойства и механизм электроосаждения покрытий из подобного раствора активно исследовались также в работах других авторов [15-17].

Несмотря на значительный интерес к исследованию процессов хромирования из указанных выше систем, сведений о внутренних напряжениях получаемых покрытий не выявлено. В то же время исследованию внутренних напряжений в покрытиях, полученных из растворов на основе хромовой кислоты, посвящено значительное число работ [18-22]. Установлено, что во время электролиза в осаждаемых покрытиях возникают внутренние напряжения растяжения или сжатия, величина которых зависит от состава раствора, условий электроосаждения, толщины покрытий и их состава. Эти напряжения могут быть причиной отслаивания, растрескивания, ухудшения защитной способности и сопротивления износу покрытия.

Целью настоящей работы является получение данных о внутренних напряжениях, возникающих в покрытиях хромом, электроосажденных из растворов на основе соединений хрома(III), и сравнение этих результатов со сведениями для покрытий, полученных из электролита хромирования на основе хромовой кислоты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Внутренние напряжения в покрытиях определяли по методу гибкого катода, модифицированному для непрозрачных растворов [23, 24].

Для электроосаждения хрома использовали раствор, содержащий (в моль/л): сульфат хрома(III) – 0,5; сульфат алюминия – 0,18; сульфат натрия – 0,32; формиат натрия – 0,4; карбамид – 0,75. Корректировку величины pH проводили при помощи концентрированных растворов серной кислоты или гидроксида натрия. Все реактивы имели квалификацию «х.ч.». После растворения всех компонентов раствор прорабатывали в течение 8 ч (~8-10 Ач/л) при следующих условиях: катод – медная пластина, анод – платинированный титан, помещенный в керамическую диафрагму с раствором H₂SO₄ (1 М); j_к = 10-20 А/дм². После такой проработки наступала стабилизация ВТ хрома и его характеристик.

Предварительная обработка медных образцов (катод) из отожженной при 200 °С фольги для измерения внутренних напряжений покрытий включала: обезжиривание венской известью; промывку дистиллированной водой; активирование в разбавленном (10 мас. %) растворе H₂SO₄; промывку дистиллированной водой. На одну сторону плоского образца наносили кислотостойкий лак (БФ-2) и приклеивали тонкую (Ø ~ 0,1 мм, L = 10-15 мм) изолированную медную проволоку; затем образец сушили при 60 °С до постоянной массы. Перед нанесением покрытий образцы активировали в растворе H₂SO₄ и промывали дистиллированной водой.

Для осаждения покрытий использовали термостатируемую прямоугольную ячейку с объемом электролизного отделения 900 см³. Температура поддерживалась при помощи термостата с точностью 1 °.

Катод крепился в специальном блоке с нижним электрическим контактом. Блок погружался в электролизное пространство ячейки таким образом, чтобы неизолированная сторона была обращена к аноду, а приклеенная медная проволока,

выполняющая функцию «стрелки», возвышалась над раствором хромирования.

Покрyтия осаждали из раствора с рН 1,2-1,6 при температуре 35 °С и плотности тока 30-35 А/дм².

За передвижением «стрелки» следили через монокулярный микроскоп при увеличении 8^х, фиксируя величину отклонения (z) в ту или иную сторону от анода.

Внутренние напряжения (σ_B) оценивали по уравнению:

$$\sigma_B \approx \frac{E \cdot d^2 \cdot z}{3l^2 \cdot d_{Cr}},$$

где σ_B – внутренние напряжения в покpытии, Па; E – модуль упругости при растяжении основы, для меди $E = 110$ ГПа; d – толщина основы, м; d_{Cr} – толщина покpытия хромом, м; l – длина покpытой части образца, м; z – отклонение катода, м.

Толщину покpытий рассчитывали по времени электролиза и заранее определенной электрогравиметрическим методом скорости осаждения хрома.

Содержание углерода и кислорода в покpытии определяли методом ядерного микроанализа по мгновенному излучению ядерных реакций при облучении дейтронами, подробная методика описана ранее [25]. Концентрацию водорода в покpытии определяли методом вакуумной экстракции при температуре 400 °С. [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения внутренних напряжений (ВН) покpытий хромом, полученных из раствора на основе трехвалентных соединений хрома, приведены на рисунке. Как следует из представленных данных, при толщинах ~ 1 мкм покpытия характеризуются внутренними напряжениями растяжения, величина которых достигает 250-300 МПа, что в 2-3 раза больше, чем для покpытий, полученных из сульфатно-кремнефторидного электролита хромирования на основе хромовой кислоты [20]. С увеличением толщины покpытия ВН растяжения резко уменьшаются и при определенной толщине покpытий снижаются до 0. Например, при рН 1,2 и плотности тока 30 А/дм² $\sigma_B = 0$ при толщине ~ 24 мкм. Дальнейшее наращивание осадка в этих условиях приводит к ВН сжатия, величина которых достигает – 10 МПа (33 мкм).

При малых толщинах покpытий (1-3 мкм) ВН мало зависят от плотности тока и рН раствора. Однако с увеличением рН от 1,2 до 1,6 (рис., кр. 1 и 2) и плотности тока от 30 до 35 А/дм² (рис., кр. 2

и 3) происходит уменьшение толщины покpытий, при которой достигается $\sigma = 0$ МПа, наблюдается переход к напряжениям сжатия и усиливается различие между ВН покpытий при больших толщинах (более 8 мкм). Исследование морфологии поверхности покpытий при 430^х также показало, что при увеличении рН и плотности тока, покpытия переходят от гладких к сфероидальным, а доля поверхности покpытий, занимаемой сфероидами, увеличивается и стремится к 1.

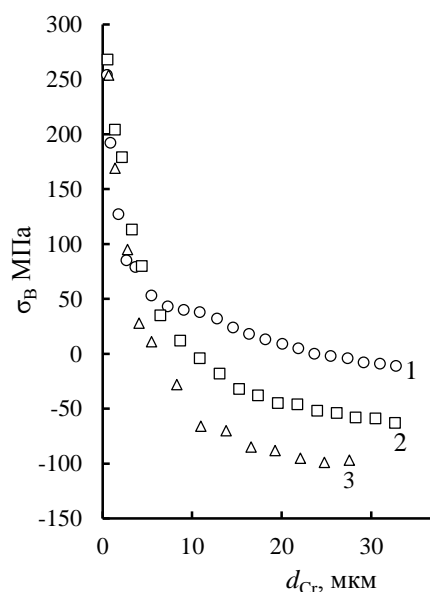


Рис. Зависимость внутренних напряжений покpытий хромом, электроосажденных из раствора на основе сульфата хрома, от толщины покpытий и условий электролиза (рН; j – А/дм²): 1 – 1,2; 30, 2 – 1,6; 30, 3 – 1,6; 35

Fig. Stress in chromium coatings deposited from baths based on chromium sulfate on thickness and deposition parameters (pH; j – А/дм²): 1 – 1.2; 30, 2 – 1.6; 30, 3 – 1.6; 35

Внутренние напряжения образуются в покpытии вследствие деформации кристаллической решетки [27]. Следовательно, все факторы (температура, перенапряжение, включение примесей и пр.), которые могут вызвать деформацию кристаллической решетки, влияют и на ВН покpытия.

Возможной причиной изменения знака ВН и увеличения их абсолютной величины для покpытий большой толщины является большее включение примесей при электроосаждении из многокомпонентных (4-5 компонентов, в том числе органических электроактивных компонентов [17, 28, 29]) растворов на основе соединений Cr(III) по сравнению с использованием малокомпонентных (2-3 только неорганических компонента) растворов на основе хромовой кислоты.

Таблица

Характеристики осадков хрома, электроосажденных из растворов на основе сульфата хрома и растворов на основе хромовой кислоты
Table. Characteristics of chromium coatings electrodeposited from solutions based on chromium sulphate and solutions based on chromic acid

Характеристики осадков хрома	Условия электроосаждения покрытий из раствора на основе сульфата хрома (рН; j – А/дм ²)			2,5 М CrO ₃ + 0,0125 М H ₂ SO ₄ + 0,0125 М H ₂ SiF ₆ (t = 70 °С) [20]
	1,2; 30	1,6; 30	1,6; 35	
HV, ГПа	8	10	12	8
σ, МПа (d _{Cr} = 10 мкм)	40	–4	–47	80
d _{Cr} , мкм (σ = 0 МПа)	24	9	5	не достигает σ = 0 МПа
x _H , ат. % (мл H ₂ /г Cr)	13,0 (32)	11,0 (26)	10,5 (27)	1,8 (3,9)
x _O , ат. %	0,06	0,40	0,62	~1,2
x _C , ат. %	0,04	0,08	7,78	0
x _{прим} , ат. %	13,1	11,5	18,9	~3,0

В таблице даны характеристики осадков хрома из исследуемого раствора и раствора на основе хромовой кислоты.

Покрyтия, полученные из исследуемого раствора, содержат не только больше водорода (26–32 мл/г), кислорода, но и углерода в форме карбида [17, 30, 31], по сравнению с покрyтиями, электроосажденными из растворов на основе хромовой кислоты. О наличии карбидов хрома косвенно свидетельствует увеличение микротвердости покрyтий (таблица). С увеличением количества посторонних включений в покрyтии уменьшается толщина, при которой наблюдается переход от напряжений растяжения к напряжениям сжатия и увеличение их абсолютного значения.

Вероятно, именно наличие напряжений сжатия в покрyтиях хромом вследствие включения примесей (в том числе карбидов) является основной причиной, ограничивающей достижение характеристик, соответствующих покрyтиям, полученным из растворов на основе хромовой кислоты.

Исследование проведено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения базовой части государственного задания 10.4556.2017/6.7.

ЛИТЕРАТУРА

1. Выходцева Л.Н., Едигарян А.А., Лубнин Е.Н. и др. Состав, структура и коррозионно-электрохимические свойства осадков хрома, получаемых из Cr(III) электролитов в присутствии муравьиной кислоты и ее производных. *Электрохимия*. 2004. Т. 40. № 4. С. 435–442.
2. Abd El Rehim S.S., Ibrahim M.A.M., Dankeria M.M. Thin films of chromium electrodeposition from a trivalent chromium electrolyte. *Trans IMF*. 2002. V. 80. N 1. P. 29–33. DOI: 10.1080/00202967.2002.11871424.
3. Zeng Z., Liang A., Zhang J. Review of Recent Patents on Trivalent Chromium Plating. *Rec. Pat. Mater.Sci*. 2009. V. 2. N 1. P. 50–57.
4. Sziráki L., Kuzmann E., Papp K. et al. Electrochemical behaviour of amorphous electrodeposited chromium coatings. *Mater. Chem. Phys*. 2012. V. 133. N 2–3. P. 1092–1100. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.02.021.
5. Protsenko V.S., Danilov F.I. Chromium electroplating from trivalent chromium baths as an environmentally friendly alternative to hazardous hexavalent chromium baths: comparative study on advantages and disadvantages. *Clean Technol. Environ. Policy*. 2014. V. 16. N 6. P. 1201–1206. DOI: 10.1007/s10098-014-0711-1.
6. Винокуров Е.Г., Мешалкин В.П., Василенко Е.А. и др. Системный анализ эффективности и конкурентоспособности технологий хромирования. *Теор. основы хим. технологии*. 2016. Т. 50. № 5. С. 551–560.
7. Kuznetsov V.V., Filatova E.A., Telezhkina A.V., Kruglikov S.S. Corrosion resistance of Co–Cr–W coatings obtained by electrodeposition. *J. Solid State Electrochem*. 2018. V. 22. N 7. P. 2267–2276. DOI: 10.1007/s10008-018-3929-8.

REFERENCES

1. Vykhodtseva L.N., Edigaryan A.A., Lubnin E.N. et al. Composition, structure, and corrosion-electrochemical properties of chromium coatings deposited from chromium(III) electrolytes containing formic acid and its derivatives. *Russ. J. Electrochem*. 2004. V. 40. N 4. P. 387–393. DOI: 10.1023/B:RUEL.0000023928.39077.6f.
2. Abd El Rehim S.S., Ibrahim M.A.M., Dankeria M.M. Thin films of chromium electrodeposition from a trivalent chromium electrolyte. *Trans IMF*. 2002. V. 80. N 1. P. 29–33. DOI: 10.1080/00202967.2002.11871424.
3. Zeng Z., Liang A., Zhang J. Review of Recent Patents on Trivalent Chromium Plating. *Rec. Pat. Mater.Sci*. 2009. V. 2. N 1. P. 50–57.
4. Sziráki L., Kuzmann E., Papp K. et al. Electrochemical behaviour of amorphous electrodeposited chromium coatings. *Mater. Chem. Phys*. 2012. V. 133. N 2–3. P. 1092–1100. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.02.021.
5. Protsenko V.S., Danilov F.I. Chromium electroplating from trivalent chromium baths as an environmentally friendly alternative to hazardous hexavalent chromium baths: comparative study on advantages and disadvantages. *Clean Technol. Environ. Policy*. 2014. V. 16. N 6. P. 1201–1206. DOI: 10.1007/s10098-014-0711-1.
6. Vinokurov E.G., Meshalkin V.P., Vasilenko E.A. et al. System analysis of the efficiency and competitiveness of chroming technologies. *Theor. Found. Chem. Eng*. 2016. V. 50. N 5. P. 730–738. DOI: 10.1134/S0040579516050389.
7. Kuznetsov V.V., Filatova E.A., Telezhkina A.V., Kruglikov S.S. Corrosion resistance of Co–Cr–W coatings obtained by electrodeposition. *J. Solid State Electrochem*. 2018. V. 22. N 7. P. 2267–2276. DOI: 10.1007/s10008-018-3929-8.

8. **Protsenko V.S., Bobrova L.S., Korniy S.A.** Corrosion resistance and protective properties of chromium coatings electrodeposited from an electrolyte based on deep eutectic solvent. *Funct. Mater.* 2018. V. 25. N 3: P. 539-545. DOI: 10.15407/fm25.03.539.
9. **Kudryavtsev V.N., Vinokurov E.G., Schachameyer S.R. et al.** Engineering properties of hard chromium coatings electrodeposited from Cr(III) bath (Conference Paper). Proc. AESF Annual Techn. Conf. Proce. of the 1996 83rd AESF Annual Technical Conference. SUR/FIN '96. Cleveland. OH. USA. 1996. P. 433-438.
10. **Данилов Ф.И., Проценко В.С., Гордиенко В.О. и др.** Электроосаждение износостойких нанокристаллических покрытий из электролита, содержащего основной сульфат хрома(III) (хромовый дубитель). *Физикохим. пов-ти и защита мат-лов.* 2013. Т. 49. № 3. С. 284-288.
11. **Азарко О.Е., Кузнецов В.В., Шахамайер С.Р. Э и др.** Электроосаждение толстых твердых хромовых покрытий из электролитов на основе трехвалентного хрома. *Гальванотехн. и обработка пов-ти.* 1997. Т. 5. № 4. С. 25-32.
12. **Кузнецов В.В., Винокуров Е.Г., Азарко О.Е., Кудрявцев В.Н.** Кинетика катодных реакций в электролитах на основе сульфата трехвалентного хрома. *Электрохимия.* 1999. Т. 35. № 6. С. 779-780.
13. **Кузнецов В.В., Винокуров Е.Г., Кудрявцев В.Н.** Влияние гидродинамических условий электролиза на кинетику катодных процессов в электролитах на основе сульфата хрома(III). *Электрохимия.* 2000. Т. 36. № 7. С. 853-858.
14. **Кудрявцев В.Н., Винокуров Е.Г., Кузнецов В.В.** Толстослойное хромирование из электролитов на основе сернокислого хрома. *Гальванотехн. и обработка пов-ти.* 1998. Т. 6. № 1. С. 24-30.
15. **Protsenko V.S., Danilov F.I.** Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds. *Electrochim. Acta.* 2009. V. 54. N 24. P. 5666-5672. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.04.072.
16. **Danilov F.I., Protsenko V.S., Gordiienko V.O. et al.** Nanocrystalline hard chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: structure, composition, electrochemical corrosion behavior, hardness and wear characteristics of deposits. *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. N 18. P. 8048-8053. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.04.095.
17. **Данилов Ф.И., Проценко В.С., Гордиенко В.О.** Электродные процессы при электроосаждении покрытий хром-углерод из растворов солей Cr(III) с добавками карбамида и муравьиной кислоты. *Электрохимия.* 2013. Т. 49. № 5. С. 536-543.
18. **Gabe D.R., West J.M.** Internal Stress and Cracking in Electrodeposited Chromium. *Trans. Inst. Metal. Finish.* 1963. V. 40. N 1. P. 197-204.
19. **Launsmann G.** Untersuchung der Mechanismen der Rissbildung bei Einsatz von neu entwickelten einstufigen mikrorissigen Verchromung-Verfahren. *Metalloberflache.* 1975. Bd. 29. P. 391-394.
20. **Салахова Р.К., Семенычев В.В., Тюриков Е.В., Тихообразов А.Б.** Исследование внутренних (остаточных) напряжений в композиционно-кластерных хромовых и никелевых покрытиях. *Авиацион. мат-лы и технол.* 2014. № S3. С. 42-46.
21. **Solov'eva Z.A., Adzhiev B.U.** Internal stresses and structure of electrolytic chromium deposited from chromic acid solutions containing silicofluorides and sulfates. *Surf. Technol.* 1984. V. 23. N 1. P. 57-66. DOI: 10.1016/0300-9416(73)90039-4.
8. **Protsenko V.S., Bobrova L.S., Korniy S.A.** Corrosion resistance and protective properties of chromium coatings electrodeposited from an electrolyte based on deep eutectic solvent. *Funct. Mater.* 2018. V. 25. N 3: P. 539-545. DOI: 10.15407/fm25.03.539.
9. **Kudryavtsev V.N., Vinokurov E.G., Schachameyer S.R. et al.** Engineering properties of hard chromium coatings electrodeposited from Cr(III) bath (Conference Paper). Proc. AESF Annual Techn. Conf. Proce. of the 1996 83rd AESF Annual Technical Conference. SUR/FIN '96. Cleveland. OH. USA. 1996. P. 433-438.
10. **Danilov F.I., Protsenko V.S., Gordiienko V.O. et al.** Electroplating of wear-resistant nanocrystalline coatings from a bath containing basic chromium(iii) sulfate (chrome tanning agent). *Protect. Metal. Phys. Chem. Surf.* 2013. V. 49. N 3. P. 299-303. DOI: 10.1134/S2070205113030076.
11. **Azarko O.E., Kuznetsov V.V., Schachameyer S.R. et al.** Electrodeposition of thick hard chrome coatings from trivalent chromium electrolytes. *Galvanotekhn. Obrabotka Pov-ti.* 1997. V. 5. N 4. P. 25-32 (in Russian).
12. **Kuznetsov V.V., Vinokurov E.G., Azarko O.E., Kudryavtsev V.N.** Kinetics of cathodic reactions in electrolytes based on trivalent chromium sulfate. *Russ. J. Electrochem.* 1999. V. 35. N 6. P. 698-699.
13. **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. V. 36. N 7. P. 756-760. DOI: 10.1007/BF02757676.
14. **Kudryavtsev V.N., Vinokurov E.G., Kuznetsov V.V.** Thick chromium plating from electrolytes based on chromium sulfate. *Galvanotekhn. Obrabotka Pov-ti.* 1998. V. 6. N 1. P. 24-30 (in Russian).
15. **Protsenko V.S., Danilov F.I.** Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds. *Electrochim. Acta.* 2009. V. 54. N 24. P. 5666-5672. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.04.072.
16. **Danilov F.I., Protsenko V.S., Gordiienko V.O. et al.** Nanocrystalline hard chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: structure, composition, electrochemical corrosion behavior, hardness and wear characteristics of deposits. *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. N 18. P. 8048-8053. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.04.095.
17. **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. V. 49. N 5. P. 475-482. DOI: 10.1134/S1023193513050054.
18. **Gabe D.R., West J.M.** Internal Stress and Cracking in Electrodeposited Chromium. *Trans. Inst. Metal. Finish.* 1963. V. 40. N 1. P. 197-204.
19. **Launsmann G.** Untersuchung der Mechanismen der Rissbildung bei Einsatz von neu entwickelten einstufigen mikrorissigen Verchromung-Verfahren. *Metalloberflache.* 1975. Bd. 29. P. 391-394.
20. **Salakhova R.K., Semenychev V.V., Tyurikov E.V., Tikhobrazov A.B.** Investigation of internal (residual) stresses in composite-cluster chrome and nickel coatings. *Aviats. Mat. Tekhnol.* 2014. N S3. P. 42-46 (in Russian).
21. **Solov'eva Z.A., Adzhiev B.U.** Internal stresses and structure of electrolytic chromium deposited from chromic acid solutions containing silicofluorides and sulfates. *Surf. Technol.* 1984. V. 23. N 1. P. 57-66. DOI: 10.1016/0300-9416(73)90039-4.

22. **Аджиев Б.У., Ващенко С.В., Соловьева З.А.** Влияние структуры и физико-механических свойств хрома на износостойкость хромовых покрытий. *Гальванотехн. и обработка пов-ти.* 1992. Т. 1. № 1-2. С. 28.
23. **Soderberg R.G., Graham A.K.** *Proc. Am. Electroplaters Soc.* 1947. V. 34. P. 74.
24. **Поперека М.Я.** Внутренние напряжения электролитически осаждаемых металлов. Новосибирск: Зап.-Сиб. кн. изд-во. 1966. 335 с.
25. **Винокуров Е.Г., Кузнецов В.В., Бондарь В.В.** Ядерный микроанализ хромовых покрытий. *Завод. лаборатория. Диагностика мат-лов.* 2014. Т. 80. № 8. С. 16-18.
26. **Едигарян А.А., Лубнин Е.Н., Ляхов Б.Ф. и др.** Содержание водорода в хромовых и многослойных покрытиях никель-хром, осаждаемых периодическим током. *Защита металлов.* 2003. Т. 39. № 5. С. 453-458.
27. **Ковенский И.М., Поветкин В.В.** О природе внутренних напряжений в электролитических осадках. *Журн. приклад. химии.* 1989. Т. 62. № 1. С. 37-43.
28. **Vetlugin N.A., Polyakov N.A.** Influence of water-soluble monomers on the corrosion protection ability of chromium coatings obtained from Cr(III)-based solutions. *Internat. J. Corros. Scale Inhibit.* 2018. V. 7. N 4. P. 570-581. DOI: 10.17675/2305-6894-2018-7-4-6.
29. **Safonova O.V., Vykhodtseva L.N., Safonov V.A., Polyakov N.A., Swarbrick J.C., Sikora M., Glatzel P.** Chemical composition and structural transformations of amorphous chromium coatings electrodeposited from Cr(III) electrolytes. *Electrochim. Acta.* 2010. V. 56. N 1. P. 145-153. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.08.108.
30. **Edigaryan A.A., Lubnin E.N., Polukarov Yu.M. et al.** Properties and preparation of amorphous chromium carbide electroplates. *Electrochim. Acta.* 2002. V. 47. N 17. P. 2775-2786. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00163-9.
31. **Surviliene S., Češuniene A., Juškeenas R.** Effect of carbide particles on chromium electrodeposition and protective properties of chromium. *Transact. Institute Metal Finish.* 2004. V. 82. N 5-6. P. 185-189. DOI: 10.1080/00202967.2004.11871588.
22. **Adzhiev B.U., Vaschenko S.V., Solov'eva Z.A.** The influence of the structure and physico-mechanical properties of chromium on the wear resistance of chromium coatings. *Galvanotekhn. Obrabotka Pov-ti.* 1992. V. 1. N 1-2. P. 28 (in Russian).
23. **Soderberg R.G., Graham A.K.** *Proc. Am. Electroplaters Soc.* 1947. V. 34. P. 74.
24. **Popereka M.Ya.** Internal stresses of electrodeposited metal coatings. Novosibirsk: Zap.-Sib. Kn. Izd. 1966. 335 p. (in Russian).
25. **Vinokurov E.G., Kuznetsov V.V., Bondar V.V.** Nuclear microanalysis of chromium coatings. *Zavod. Lab. Diagnostika Mater.* 2014. V. 80. N 8. P. 16-18 (in Russian).
26. **Edigaryan A.A., Lubnin E.N., Lyakhov B.F. et al.** Hydrogen content in chromium and multilayer nickel-chromium coatings deposited by periodic current. *Protect. Metal.* 2003. V. 39. N 5. P. 405-410. DOI: 10.1023/A:1025826231711.
27. **Kovenskiĭ I.M., Povetkin V.V.** Nature of internal-stresses in electrolytic deposits. *J. Appl. Chem. USSR.* 1989. V. 62. N 1. P. 32-38.
28. **Vetlugin N.A., Polyakov N.A.** Influence of water-soluble monomers on the corrosion protection ability of chromium coatings obtained from Cr(III)-based solutions. *Internat. J. Corros. Scale Inhibit.* 2018. V. 7. N 4. P. 570-581. DOI: 10.17675/2305-6894-2018-7-4-6.
29. **Safonova O.V., Vykhodtseva L.N., Safonov V.A., Polyakov N.A., Swarbrick J.C., Sikora M., Glatzel P.** Chemical composition and structural transformations of amorphous chromium coatings electrodeposited from Cr(III) electrolytes. *Electrochim. Acta.* 2010. V. 56. N 1. P. 145-153. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.08.108.
30. **Edigaryan A.A., Lubnin E.N., Polukarov Yu.M. et al.** Properties and preparation of amorphous chromium carbide electroplates. *Electrochim. Acta.* 2002. V. 47. N 17. P. 2775-2786. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00163-9.
31. **Surviliene S., Češuniene A., Juškeenas R.** Effect of carbide particles on chromium electrodeposition and protective properties of chromium. *Transact. Institute Metal Finish.* 2004. V. 82. N 5-6. P. 185-189. DOI: 10.1080/00202967.2004.11871588.

Поступила в редакцию 03.06.2019
Принята к опубликованию 30.10.2019

Received 03.06.2019
Accepted 30.10.2019