

Invenția se referă la galvanotehnică, și anume la un procedeu de depunere a acoperirilor din electrolit pe bază de crom trivalent.

Este cunoscut faptul că acoperirile de crom obținute din electrolit universal, care conține CrO_3 și H_2SO_4 , cât și din alți electroliti pe bază de acid cromic cu diferiți catalizatori, oferă proprietăți funcționale unice atât pentru aplicații tehnice cât și decorative și corespund cerințelor tehnice ale producției moderne [Единая система защиты от коррозии и старения. Москва, ГОСТ 9.305-84]. Principalul dezavantaj este toxicitatea cromului hexavalent, procedeuului atribuindu-se clasa 1 de pericol pentru mediul înconjurător, al cărui conținut în aer sau apele reziduale este strict limitat prin legislația și serviciile de protecție ecologică a naturii: concentrația maximă admisibilă fiind de 0,01 și, respectiv, 0,00015 mg/m^3 [Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, ГН 2.2.5.1313-03]. Iar temperatura efectivă înaltă de lucru a băii de 50...65°C, suplimentată de agresivitatea excesivă a electrolitului și a produselor gazoase degajate în sectorul galvanic, duce la dezechilibrarea siguranței ecologice. Lista compușilor toxici este suplinită și de cromatii de plumb – deșeuri create din băile cu crom hexavalent, ca urmare a utilizării anozilor de plumb etc.

Actualitatea problemei și perspectiva elaborării tehnologiilor noi, alternative cromării clasice, se datorează cerințelor Directivei Uniunii Europene 2011/65/EU (EU RoHS 2), care limitează utilizarea compușilor toxici cancerigeni de crom hexavalent. De aceea, înlocuirea băilor de cromare standard cu electroliti siguri, pe bază de Cr (III), este una dintre prioritățile tehnologiei galvanice actuale.

Este cunoscut procedeu de cromare din electrolit pe bază de crom trivalent cu următoarea compoziție, g/l: $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ – 200...300, H_3BO_3 – 40...50, HCOOH – 35-45, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 200...300, aditiv DHTI-trihrom – 7,5, respectând densitatea curentului catodic – 0,5...2,0 kA/m^2 , temperatura electrolitului – 15...30°C. Procedeu permite obținerea acoperirilor protectoare și decorative [1].

Dezavantajele acestui procedeu constau în necesitatea amestecării active (0,5...2,0 m^3/min la fiecare 1 dm lungime a tijei catodice) și rata scăzută de depunere (0,1...0,2 $\mu\text{m}/\text{min}$), totodată inversarea curentului nu este permisă.

Este cunoscut procedeu de depunere acoperirilor din electrolit pe bază de crom trivalent care conține, g/l: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 100...200, HCOOH – 30...90, H_3BO_3 – 0,5...30, Na_2SO_4 – 30...50, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – 30...120, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ – 1...5, agenți tensioactivi 0,1...1,0. Pentru procesul de cromare sunt indicate densități de curent de 1,0...9,0 kA/m^2 și un indice pH de 1,0...2,0 [2].

Dezavantajele acestui procedeu constau în aceea că acoperirile depuse din acest electrolit sunt calitative numai la grosimi de până la 15 μm , la un randament de curent pentru crom de 15...20%. Tot aici, se poate remarca și dependența excesivă a eficacității procesului de cromare și a intervalului depunerilor calitative de cantitatea aminoacizilor din soluția electrolitului.

Este cunoscut procedeu de depunere electrochimică a cromului la o densitate de curent de 2,0...5,0 kA/m^2 și un indice pH de 1,1...2,1, dintr-un electrolit care conține, g/l: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 100...200, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 25...35, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 15...35, Na_2SO_4 – 80, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – 100 [3].

Dezavantajele acestui procedeu constau în aceea că majorarea densității curentului mai mare de 5,0 kA/m^2 afectează negativ aspectul depunerii și, în cazul indicelui pH $\geq 1,9$, acoperirile își pierd aspectul. Un alt dezavantaj al acestei invenții este necesitatea unei ajustări constante a indicelui pH, datorită dezalcalinizării rapide a spațiului proxim catodului.

Este cunoscut procedeu de cromare din electrolit pe bază de electrolit oxalat-sulfat de Cr (III) cu următoarea compoziție, g/l: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 150...250, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 20...30. Pentru acest electrolit sunt indicate densități de curent de 4,0...5,0 kA/m^2 , o temperatură de lucru $t = 30...45^\circ\text{C}$ și un indice pH de 1,5 [4].

Cea mai apropiată soluție este procedeu de depunere a acoperirilor cu utilizarea instalației de depunere electrochimică a cromului, care constă dintr-un dispozitiv inductiv-capacitiv, o baie electrolitică și o sursă trifazată de curent continuu. Totodată, dispozitivul este format din două blocuri – capacitiv și inductiv, conectate paralel între ele. Depunerea cromului se efectuează din electrolitul universal, la densitatea curentului catodic de 3,0...11,0 kA/m^2 [5].

Dezavantajele acestui procedeu constau în toxicitatea electrolitului, agresivitatea înaltă a electrolitului în cazul Cr^{6+} , puterea de acoperire mult mai redusă, conductivitatea electrică scăzută, precum și dificultăți cauzate de un control mult mai atent al proceselor, decât în cazul băilor cu crom hexavalent etc.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în creșterea grosimii straturilor de crom, depuse din soluțiile sale trivalente, și a productivității de depunere a lor.

Problema se rezolvă prin aceea că procedeu de depunere a acoperirilor din electrolit pe bază de crom trivalent include depunerea acoperirii de crom dintr-un electrolit oxalat-sulfat, care conține, g/L: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 200, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 30, Na_2SO_4 – 80, la un PH de 0,8...1,2, temperatura electrolitului de 35...45°C, densitatea curentului catodic de 2,0...4,0 kA/m^2 , cu utilizarea unei surse de curent trifazat și a unui dispozitiv inductiv-capacitiv, conectat consecutiv în circuitul de alimentare a băii galvanice, totodată dispozitivul este format din două blocuri – capacitiv și inductiv, conectate paralel între ele, blocul inductiv având inductanța în limitele 0,1...10,0 H, iar blocul capacitiv având capacitatea sumară în limitele 0,001...0,11 F.

Rezultatul tehnic al invenției constă în determinarea condițiilor optime de electroliză pentru obținerea acoperirilor de crom și se caracterizează prin următoarele:

– selectarea compoziției electrolitului;

- alimentarea băii galvanice de la o sursă de curent trifazat, cu conectarea dispozitivului inductiv-capacitiv (DIC);
- determinarea și optimizarea parametrilor

Invenția se explică cu ajutorul desenului din figură, care reprezintă schema instalației pentru depunerea acoperirilor de crom cu utilizarea dispozitivului inductiv-capacitiv.

Instalația experimentală pentru depunerea acoperirilor de crom (vezi figura 1) constă dintr-o sursă de curent trifazat cu puterea de 60 W (1), un dispozitiv inductiv-capacitiv (2) și o baie galvanică (3).

Totodată, inductanța s-a format cu un bloc inductiv, compus din bobine separate, fiecare fiind amplasate pe un miez separat și unite consecutiv, paralel sau paralel-consecutiv la ajustare, iar capacitatea s-a format cu un bloc capacitiv, alcătuit din condensatoare polare, unite în paralel.

Mărimile optime ale inductanței (L_{op}) și ale capacității (C_{op}) au fost determinate din considerentele formării spectrului componentelor variabile și relația cu eficacitatea procesului de cromare. În același timp, s-a constatat că mărirea vitezei de depunere este asociată cu amplificarea componentelor variabile ale spectrului și banda de frecvențe a “zgomotelor” s-a extins la frecvențe mai mari. La depunerea cromului s-au stabilit următorii parametri optimați ai DIC: $L = 3,0$ H; $C = 0,011$ F.

Încercările s-au efectuat în Laboratorul “Prelucrarea Electrochimică a Materialelor” al Institutului de Fizică Aplicată.

Principalul aspect urmărit a fost studiul, pe loturi, al tehnologiei de depunere cu utilizarea dispozitivului inductiv-capacitiv, reglat la parametri optimați, în comparație cu cromare convențională, acoperind mostre numai de la sursa trifazată de curent continuu. Dintre electroliții de cromare pe bază de compuși trivalenți de crom, electrolitul oxalat-sulfat de Cr (III) a fost selectat datorită eficienței și stabilității proprietăților fizico-chimice. Pentru fiecare probă experimentul a durat câte trei ore. Mostrele au fost confecționate din Oțel 45 (Ø12x2 mm).

Depunerea acoperirilor de crom s-a efectuat în trei loturi, fiecare cu particularități specifice de proces:

lotul №1 ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 200$ g/l, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 30$ g/l) – densitatea catodică de curent $i_k = 4,0$ kA/m², corectarea pH-ului s-a efectuat cu HCl,

lotul №2 ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 200$ g/l, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 30$ g/l) – densitatea catodică de curent $i_k = 4,0$ kA/m², corectarea pH-ului s-a efectuat cu H_2SO_4 ,

lotul №3 ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 200$ g/l, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 30$ g/l, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 80$ g/l) – densitatea catodică de curent $i_k = 4,0$ kA/m², corectarea pH-ului s-a efectuat cu H_2SO_4 .

Compoziția electrolitului a fost identică pe întreaga perioadă a procesului de testare a loturilor №1 și №2 ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 200$ g/l, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 30$ g/l), a variat doar natura reactivului de corecție a indicelui pH (tab.1).

În urma efectuării cercetărilor s-a constatat că conectarea dispozitivului inductiv-capacitiv în circuitul de alimentare a băii galvanice, prin modificarea spectrului componentelor curentului (tensiunii), influențează substanțial (loturile №1 și №2) asupra procesului de cromare (viteza de depunere), cât și asupra proprietăților acoperirilor (morfologie, structură, microduritate). Spre exemplu, pentru procedeul convențional, la densitatea de curent $i_k = 4,0$ kA/m², chiar și la indicele pH 0,95, depunerile de crom sunt necalitative, cu o rugozitate extremă, în totalitate nefiind practicabile.

Cu scopul de a extinde aria de influență a dispozitivului inductiv-capacitiv și de a îmbunătăți parametrii de exploatare a depunerilor de crom pentru lotul №3 s-a modificat deliberat compoziția electrolitului prin adaosul sulfatului de sodiu: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 200$ g/l, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 30$ g/l, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 80$ g/l.

Astfel, pentru aceeași densitate de curent $i_k = 4,0$ kA/m², utilizarea DIC conform procedurii propus, reglat la parametri optimați, oferă posibilitatea obținerii unor acoperiri netede și calitative de crom până la un pH 1,4, cu o viteză de depunere dublă sau chiar triplă comparativ cu regimul obișnuit, fără dispozitiv inductiv-capacitiv ($i_k = 4,0$ kA/m²).

Microduritatea depunerilor de crom s-a măsurat pentru toate loturile la grosimi până la 40 μm, care pentru regimul obișnuit a fost cuprinsă în intervalul 8...10 GPa. Conectarea dispozitivului inductiv-capacitiv contribuie efectiv la majorarea microdurității depunerilor de crom până la 13...15 GPa.

Rezultatul tehnic al invenției constă în posibilitatea obținerii unor parametri avansați ai procesului de cromare, cât și ai depunerilor obținute, fără a recurge la metodologia convențională – prin includerea în compoziția electrolitului a diferitor reactivi: pentru mărirea conductibilității electrolitului, randamentului de curent, stabilizatori ai pH-ului, lianți, acizi organici, “catalizatori” etc.

Procedeul propus poate fi utilizat cu succes pentru înlocuirea procedurii clasice de cromare dură Cr (VI), cât și a procedurii cu catalizatori micști cu sulfat, borați, fluoruri etc., fără a prezenta însă problemele acestora.

Avantajele funcționale ale procedurii cromării cu utilizarea DIC din electrolit pe bază de crom trivalent ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 200$ g/l, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 30$ g/l, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 80$ g/l):

- mărirea vitezei de depunere – până la 1 μm/min, la densitatea de curent de 4,0 kA/m²,
- creșterea productivității de câteva ori,
- creșterea microdurității până la $H_\mu = 13 \dots 15$ GPa,
- lipsa agenților toxici, corozivi (SiF_6^{2-} , F^- etc.),
- toxicitatea mai scăzută implică cheltuieli reduse la ventilare și la neutralizarea deșeurilor,
- economii la realizarea depunerii de până la 30% față de procedeele clasice.

Procedeul propus poate fi realizat în instalațiile în care au fost electroliți clasici de cromare prin includerea dispozitivului inductiv-capacitiv, totodată în tabel, sunt prezentate condițiile de depunere a cromului din electrolit “trivalent”.

№ lotului	Grosimea depunerilor de crom, μm		Corectarea pH-ului
	Fără DIC	Cu DIC	
1	22	48	HCl
2	55	117	H ₂ SO ₄
3	70*	175	H ₂ SO ₄

Condiții de depunere: $ik = 4,0 \text{ kA/m}^2$, $t = 40^\circ\text{C}$, pH 0,95, durata – 3 ore.

Lotul 1 și 2 – din electrolitul inițial; lotul 3 – din electrolitul modificat.

*, – depuneri necalitative, doar pentru comparație.