



MD 4603 C1 2019.06.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4603** (13) **C1**
(51) Int.Cl: C25D 3/06 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2018 0053 (22) Data depozit: 2018.06.28	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2018.11.30, BOPI nr. 11/2018
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ, MD (72) Inventatori: GOLOGAN Viorel, MD; SIDELNICOVA Svetlana, MD; IVAȘCU Sergiu, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ, MD	

(54) Procedeu de depunere a acoperirilor din electrolit pe bază de crom trivalent

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la galvanotehnică, și anume la un procedeu de depunere acoperirilor din electrolit pe bază de crom trivalent.

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/m², cu

2
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.

Revendicări: 1

Figuri: 1

MD 4603 C1 2019.06.30

(54) Process for deposition of coatings from trivalent chromium-based electrolyte**(57) Abstract:**

1

The invention relates to electroplating, namely to a process for deposition of coatings from trivalent chromium-based electrolyte.

The process for deposition of coatings from trivalent chromium-based electrolyte comprises deposition of a chromium coating from an oxalate-sulfate electrolyte, containing, 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, with a pH of 0.8...1.2, an electrolyte temperature of 35...45°C, a cathode current density of 2.0...4.0 kA/m², using a three-phase current

2

source and an inductive-capacitive device, connected in series into the supply circuit of a galvanic bath, at the same time the device is formed of two units – capacitive and inductive, connected in parallel to each other, the inductive unit has an inductance within the limits of 0.1...10.0 H, and the capacitive unit has a total capacity within the limits of 0.001...0.11F.

Claims: 1

Fig.: 1

(54) Способ нанесения покрытий из электролита на основе трехвалентного хрома**(57) Реферат:**

1

Изобретение относится к гальванотехнике, а именно к способу нанесения покрытий из электролита на основе трехвалентного хрома.

Способ нанесения покрытий из электролита на основе трехвалентного хрома включает нанесение хромового покрытия из оксалатсульфатного электролита, который содержит, г/л: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 200, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 30, Na_2SO_4 – 80, при pH - 0,8...1,2, температуре электролита 35...45°C, плотности катодного тока 2,0...4,0 kA/m², с

2

использованием источника трехфазного тока и индуктивно-емкостного устройства, соединенного последовательно в цепи питания гальванической ванны, при этом устройство состоит из двух блоков – емкостного и индуктивного, соединенных параллельно между собой, индуктивный блок имеет индуктивность в пределах 0,1...10,0 Гн, а емкостный блок имеет суммарную емкость в пределах 0,001...0,11Ф.

П. формулы: 1

Фиг.: 1

Descriere:

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

5 Este cunoscut faptul că acoperirile de crom obținute din electrolit universal, care conține CrO_3 și H_2SO_4 , cât și din alți electroliți 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 I 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 10 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 cromajii de plumb – deșuri 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 electroliți siguri, pe bază de Cr (III), este una dintre prioritățile tehnologiei galvanice actuale.

25 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].

30 Dezavantajele acestui procedeu constau în necesitatea amestecării active (0,5...2,0 m^3/min la fiecare 1 dm lungime a țigii 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 electrochimică a cromului 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. 35 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.

45 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. 50

Este cunoscut procedeu de cromare din electrolit pe bază de electrolit oxalat-sulfat de Cr (III) cu următoarea componență, 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].

55 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 $3,0 \dots 11,0 \text{ kA/m}^2$ [5].

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.

10 Problema se rezolvă prin aceea că procedeul 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 $0,8 \dots 1,2$, temperatura electrolitului de $35 \dots 45^\circ\text{C}$, densitatea curentului catodic de $2,0 \dots 4,0 \text{ kA/m}^2$, 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 $0,1 \dots 10,0 \text{ H}$, iar blocul capacitiv având capacitatea sumară în limitele $0,001 \dots 0,11 \text{ F}$.

20 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.

25 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) constă din sursa de curent trifazat cu puterea de 60 W 1, dispozitivul inductiv-capacitiv 2 și baia galvanică 3.

30 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.

35 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 frecvență a “zgomotelor” s-a extins la frecvențe mai mari. La depunerea cromului s-au stabilit următorii parametri optimali ai DIC: $L = 3,0 \text{ H}$; $C = 0,011 \text{ F}$.

40 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 optimali, în comparație cu cromare convențională, acoperind mostre numai de la sursa trifazată de curent continuu. Dintre electroliții de cromare pe bază de compuși de crom trivalenți, electrolitul oxalat-sulfat de $\text{Cr}(\text{III})$ a fost selectat datorită eficienței și stabilității proprietăților fizico-chimice. Pentru fiecare probă experimentală a durat câte trei ore. Mostrele au fost confecționate din Oțel 45 (O12x2 mm).

45 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 $i_k = 4,0 \text{ kA/m}^2$, 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 $i_k = 4,0 \text{ kA/m}^2$, corectarea pH-ului s-a efectuat cu H_2SO_4 ,

55 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, Na_2SO_4 – 80 g/l) – densitatea catodică de curent $i_k = 4,0 \text{ kA/m}^2$, 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 ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 200 \text{ g/l}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 30 \text{ g/l}$), a variat doar natura reactivului de corecție a indicelui pH (tabel).

5 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 $i_k = 4,0 \text{ kA/m}^2$, chiar și la indicele pH 0,95, depunerile de crom sunt necalitative, cu o rugozitate extremă, în totalitate nefiind practicabile.

10 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: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 200 \text{ g/l}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 30 \text{ g/l}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 80 \text{ g/l}$.

15 Astfel, pentru aceeași densitate de curent $i_k = 4,0 \text{ kA/m}^2$, utilizarea DIC conform procedeeului propus, reglat la parametri optimali, 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 ($i_k = 4,0 \text{ kA/m}^2$).

20 Microduritatea depunerilor de crom s-a măsurat pentru toate loturile la grosimi până la $40 \mu\text{m}$, 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.

25 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 al diferitor reactivi: pentru mărirea conductibilității electrolitului, randamentului de curent, stabilizatori ai pH-ului, lianți, acizi organici, “catalizatori” etc.

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

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

- mărirea vitezei de depunere – până la $1 \mu\text{m/min}$, la densitatea de curent de $4,0 \text{ kA/m}^2$,
- 35 - creșterea productivității de câteva ori,
- creșterea microdurității până la $H\mu = 13 \dots 15 \text{ GPa}$,
- lipsa agenților toxici, corozivi (SiF_6^{2-} , F etc.),
- toxicitatea mai scăzută implică cheltuieli reduse la ventilare și la neutralizarea deșeurilor,
- 40 - 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 trivalent.

Tabel

№ lotului	Grosimea depunerilor de crom, μm		Corectarea pH-ului
	fără DIC	cu DIC	
1	22	48	HCl
2	55	117	H_2SO_4
3	70*	175	H_2SO_4

Condiții de depunere: $i_k = 4,0 \text{ kA/m}^2$, $t = 40^\circ\text{C}$, pH 0,95, durata – 3 ore.
 Lotul 1 și 2 – din electrolitul inițial; lotul 3 – din electrolitul modificat.
 *, – depuneri necalitative, doar pentru comparație.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Единая система защиты от коррозии и старения. Москва, ГОСТ 9.305-84, p. 3-5
2. RU 2093612 C1 1997.10.20
3. Едигарян А., Полукаров Ю. Электроосаждение и свойства осадков хрома из концентрированных сернокислых растворов Cr(III). Защита металлов, 1998, v. 34, p. 117-122
4. Салахова Р., Семенычев В. Особенности хромирования в электролитах на основе соединений трехвалентного хрома с применением наноразборных частиц оксида циркония. Известия Самарского научного центра Российской академии наук, v. 14, 2012, p. 787-790
5. SU 1621559 A1 1989.03.10

(57) Revendicări:

Procedeu de depunere a acoperirilor din electrolit pe bază de crom trivalent, care 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/m², 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.

