

BISENIJA M. PETROVIĆ¹,
MIODRAG V. STOJANOVIĆ²

Originalni naučni rad
UDC:669.268.7:669.14.018.8.056.9=861

Istraživanje procesa electrodepozicije prevlake hroma na nerđajućem celiku u periodično promenljivom režimu struje

Za taloženje prevlake hroma na nerđajućem čeliku primenjen je periodično promenljiv režim struje (RC). Proces taloženja ispitivan je pri korišćenju jednosmerne i reversne struje iz hromatno sulfatnog elektrolita. Ukupan proces taloženja podrazumevao je elektrohemijsko nagrizanje, taloženje prevlake u jednom ili više slojeva i elektrohemijsko nagrizanje završnog sloja prevlake u cilju dobijanja prevlake poroznog hroma. Istaložene višeslojne prevlake hroma su bile uobičajenog spoljnog izgleda, imale su veliku tvrdoću i dobro prijanjanje za osnovni metal.

Ključne reči: periodično promenljiv režim struje, prevlaka hroma, hromatno sulfatni elektrolit, nerđajući čelik, svojstva prevlake

UVOD

Nerđajući čelici su legure na bazi gvožđa koje sadrže najmanje 12 % Cr za formiranje pasivnog filma, čije prisustvo obezbeđuje njihovu otpornost prema koroziji. Sa povećanjem sadržaja hroma i uz dodatak drugih legirajućih elemenata (nikl, molibden itd.) dobijaju se legure sa izuzetnom otpornošću prema koroziji u raznim sredinama. Iz tih razloga nerđajući čelici se koriste za izradu različitih predmeta koji su izloženi uticaju atmosferskih uslova ili pak jakim agensima korozije. Stepent zaštite koji obezbeđuje pasivni film zavisi od njegove debljine, kontinuiteta, kohe-rentnosti i adhezije za metal, kao i od difuzivnosti kiseonika i metalnih jona u oksidu. Ako dođe do mehaničkog ili hemijskog oštećenja filma, može doći do njegovog ponovnog formiranja ili do odvijanja korozionih procesa odnosno pojave pitinga, korozije u zazorima, interkristalne ili naponske korozije kao i pojave korozionog zamora [1].

Pogodnost primene određene vrste čelika ocenjuje se na bazi laboratorijskih ispitivanja iili iskustvenih podataka. Pored otpornosti prema koroziji obavezno se uzimaju u obzir još i mehanička svojstva, postupci izrade, cena izrade itd.

Dodatna površinska zaštita nerđajućeg čelika obezbeđuje povećanu otpornost prema koroziji a u zavisnosti od istaložene prevlake poboljšavaju se i neke druga svojstva (otpornost prema habanju, tvrdoća). Kompaktne, sitnozrne prevlake elektrohemijskog hroma dobar su izbor za rešenje ovih funkcionalnih zahteva [2].

Elektrohemijske prevlake tvrdog hroma većih debljina imaju dobru otpornost prema habanju, mali koeficijent trenja i dobru otpornost prema koroziji u različitim agresivnim sredinama. Od prevlaka tvrdog hroma velikih debljina zahteva se još da budu glatke, da imaju veliku tvrdoću i što bolju raspodelu debljine po površini koja se štiti. Jedan od postupaka kojim se mogu ostvariti ovakvi zahtevi je programirano elektrohemijsko taloženje u režimima jednosmerne i reversne struje [3].

Pri elektrohemijskom taloženju hroma klasičnim postupkom, jednosmernom strujom, gotovo je nemoguće postići dobro prijanjanje između slojeva, ako se hrom nanosi po sloju hroma. Isto tako i iznenadan prekid struje za vreme taloženja prevlake većih debljina dovodi do odvajanja-ljuštenja naknadno istaloženih slojeva prevlaka hroma. Osnovni uzrok je formiranje oksidnog sloja odnosno pasivnog filma. Sličan problem se javlja i pri hromiranju nerđajućih čelika. Rešenje problema je u sprečavanju stvaranja pasivnog filma, odnosno njegovom uklanjanju [4].

Primenom periodično promenljivog režima pri elektrohemijskom taloženju prevlake hroma postiže se značajno intenziviranje procesa, bolja raspodela depozita i poboljšanje svojstava prevlake. Svaki ciklus u programu primene reversne struje počinje anodnom obradom, za kojom sledi katodno taloženje metala, što omogućuje taloženje hroma preko sloja hroma, odnosno na čelicima sa visokim sadržajem hroma bez mogućnosti formiranja pasivnog filma [5-8].

Da bi se izbeglo oštećenje prevlake hroma pri eksploataciji u uslovima visokih pritisaka i temperature, obavezno se u završnim slojevima nanosi tzv. porozni hrom [9-11].

Adresa autora: ¹Institut IMS a.d., 11000 Beograd,
²Vojnotehnički institut, 11000 Beograd

Cilj ovoga rada je da se, koristeći dosadašnja iskustva u primeni periodično promenljivog režima pri taloženju prevlaka, definišu tehnološki parametri za efikasno elektrohemijsko taloženje prevlake hroma na površini nerđajućeg čelika.

EKSPERIMENTALNI DEO

Za taloženje prevlake hroma korišćeni su uzorci od nerđajućeg čelika (č.4770, č.4580), čiji su sastavi dati u tabeli 1. Uzorci su bili u obliku ploča dimenzija: 50 x 80 x 2,5 mm. Prevlake su taložene na površini od 18 cm².

Tabela 1 – Hemijski sastav nerđajućih čelika u mas. %

Oznaka	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Fe
Č 4770	0,42-0,50	0,50-1	1,0	0,045-0,60	<0,030	13,80-5,00		0,45-0,60	0,10-0,15	do 100
Č 4580	≤ 0,07	1,60		0,045-0,60	<0,030	18	11	2,20		do 100

Svi uzorci su prvo mehanički polirani a zatim odmašćeni u trihlor etilenu. Posle toga su elektrohemijski odmašćivani u toplom alkalnom rastvoru (20 g dm⁻³ NaOH, 25 g dm⁻³ Na₂CO₃, 15 g dm⁻³ Na₃PO₄, 5 g dm⁻³ Na₂SiO₃). Iza ovoga sledila je operacija ispiranja u toploj i hladnoj protočnoj vodi a zatim hemijsko aktiviranje površine. Hemijsko aktiviranje površine metala vršeno je u 20 % rast-

voru sumporne kiseline. Pošto je obavljeno još jedno ispiranje uzoraka u toploj i hladnoj protočnoj vodi sledila je operacija anodnog nagrizanja.

Anodno nagrizanje uzoraka i taloženje prevlake hroma vršeno je sukcesivno, prema sačinjenom programu rada i upravljanju uz pomoć računara. Korišćeni programi rada dati su u tabeli 2.

Tabela 2 - Programi elektrohemijskog taloženja prevlake hroma

Red. br.	Broj sekvence u programu	Program I. taloženje prev. tip 1	Program II. taloženje prev. tip 2	Program III. taloženje prev. tip 3
1	Sekvenca 1	Anodno nagrizanje uzorka bez prevlake	Anodno nagrizanje uzorka bez prevlake	Anodno nagrizanje uzorka bez prevlake
2	Sekvenca 2	Elektrohemijsko taloženje prevlake u RC režimu	Elektrohemijsko taloženje prevlake u RC režimu, sloj I	Elektrohemijsko taloženje prevlake u RC režimu
3	Sekvenca 3	Elektrohemijsko taloženje prevlake u DC režimu	Elektrohemijsko taloženje prevlake u RC režimu, sloj II	Anodno nagrizanje prevlake

Višeslojne prevlake hroma sa dobrom raspodelom po površini, sjajnim izgledom i visokom tvrdoćom, taložene su po programu I, tip 1. Naime,

prvo se na osnovni metal istaloži prevlaka u režimu reversne struje, a zatim u režimu jednosmerne struje (tehnološki parametri procesa dati su u tabeli 3).

Tabela 3 - Tehnološki parametri procesa taloženja prevlake prema programu I, tip 1

Red. broj	Tehn. parametri procesa	Anodno nagrizanje	Elektrolitičko taloženje prevlake u RC režimu	Elektrolitičko taloženje prevlake u DC režimu
1	Gustina kat.struje [Adm ⁻²]		77	50
2	Gustina anod.struje [Adm ⁻²]	55	55	
3	Katodno vreme [s]		120	
4	Anodno vreme [s]		2	
5	Vreme obrade (tal.prevlake) [s]	45	7200	3600
6	Temperatura [°C]	50 ± 1	50 ± 1	50 ± 1

Za taloženje višeslojnih prevlaka hroma sa finom, sitnozrnastom strukturom, visokom tvrdoćom, mlečnim ili sivo-mat izgledom korišćen je

program II, tip 2 (režim reversne struje, tabela 2). Tehnološki parametri procesa taloženja prevlake hroma po ovom programu dati su u tabeli 4.

Tabela 4 – Tehnološki parametri procesa taloženja prevlake prema programu II, tip 2

Red. broj	Tehn. parametri procesa	Sekvenca 1, Anodno nagrizanje	Sekvenca 2, Elektrohemijsko taloženje prevlake u RC režimu, sloj I	Sekvenca 3, Elektrohemijskotaloženje prevlake u RC režimu, sloj II
1	Gustina kat.struje [Adm^{-2}]		77	100
2	Gustina anod.struje [Adm^{-2}]	55	55	55
3	Katodno vreme [s]		120	240
4	Anodno vreme [s]		2	4
5	Vreme obrade (tal.prevlake) [s]	45	7200	7200
6	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	50 ± 1	50 ± 1	50 ± 1

Taloženje prevlaka poroznog hroma vršeno je po programu III, tip 3 (tabela 2).

Kako se iz tabele 2 vidi, posle anodnog nagrizanja uzorka vrši se najpre taloženje prevlake hroma u slojevima, a zatim na kraju ako se želi porozni hrom anodno nagrizanje završnog sloja, pri čemu se tehnološki parametri biraju zavisno od debljine prevlake i tipa poroznosti koji se želi postići. U našim istraživanjima korišćena je anodna gustina struje od 320 Adm^{-2} za temperaturu elektrolita od 50°C do 58°C .

Za anodno nagrizanje i taloženje prevlake hroma korišćen je hromatno-sulfatni elektrolit: $\text{CrO}_3 - 250 \text{ g dm}^{-3}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 2,5 \text{ g dm}^{-3}$.

Posle završenog procesa taloženja prevlake hroma, uzorci su ispirani u toploj i hladnoj protočnoj vodi i na kraju sušeni u struji toplog vazduha, nakon čega su bili spremni za dalja ispitivanja.

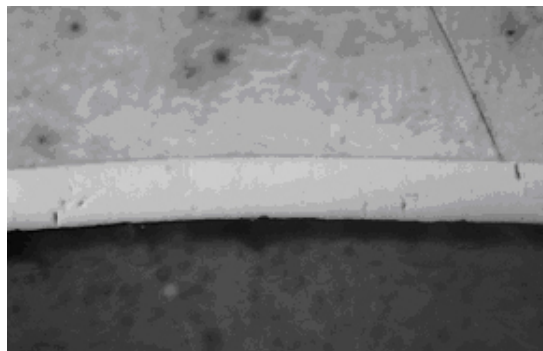
Spoljni izgled prevlake hroma ocenjivan je vizuelno, a morfologija metodama optičke i skenirajuće mikroskopije. Prianjanje prevlake za osnovni metal određivano je standardizovanim metodama, metodom zagrevanja i rezanjem. Ispitivanje mikrotvrdoće vršeno je po metodi Vickersa pri opterećenju od 100 g. Debljina prevlake određivana je mikroskopskom metodom.

REZULTATI I DISKUSIJA

U zavisnosti od primenjenog režima taloženja, dobijene su glatke neporozne ili porozne prevlake uniformne debljine duž čitave površine, bez izraženog ivičnog efekta. Prevlake istaložene po tehnološkim parametrima definisanim programom I imale su visok sjaj, a po programu II mlečno-sivu nijansu. Prevlake istaložene po programu III osim što su imale mat-sivu nijansu bile su i porozne.

Debljina prevlaka zavisno od uslova i vremena taloženja kretala se u granicama od $80 \mu\text{m}$ do $140 \mu\text{m}$.

Nezavisno od korišćenih tehnoloških parametara prianjanje prevlake za osnovni metal bilo je dobro, kao i međusobno prianjanje između samih slojeva. Potvrda dobrog prianjanja za osnovni metal i između slojeva vidi se sa slike 1. Kao što je prikazano na slici, tokom sečenja uzoraka nije došlo do narušavanja kompaktnosti prevlake duž čitave dužine za osnovni metal i između slojeva. Isto tako i prilikom zagrevanja uzoraka sa prevlakom nije zapažena pojava mehuranja prevlake i odvajanja od osnovnog metala.



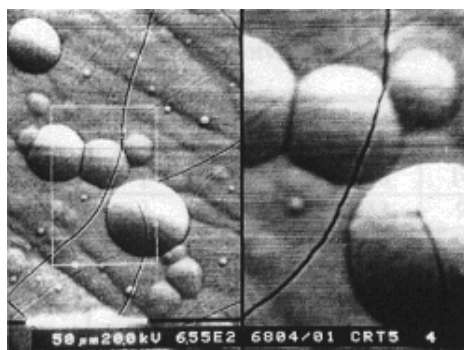
a)



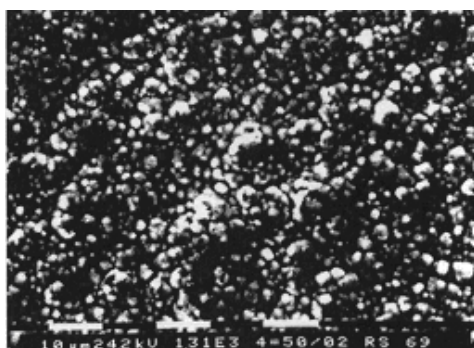
b)

Slika 1 - Izgled prevlake u poprečnom preseku posle sečenja: a - prevlaka istaložena po programu II (uvećanje 100x), b - prevlaka istaložena po programu III uz dodatno anodno nagrizanje (uvećanje 100x)

Na slici 2, prikazana je morfologija površine prevlake hroma



a)



b)

Slika 2 - Morfologija površine prevlake hroma: a- morfologija površine prevlake istaložene sa parametrima programa I, tip 1 (uvećanje 100x), b- morfologija površine prevlake istaložene sa parametrima programa II, tip 2 (uvećanje 100x)

Sa slike 2a zapaža se dobra pokrivenost osnovnog metala u prvom sloju sitnozrnastom prevlakom i prepokrivenost gornjeg (završnog) sloja prevlakom čije narastanje ide preko više zasebnih centara kristalizacije između kojih ostaju pore i mreža prskotina.

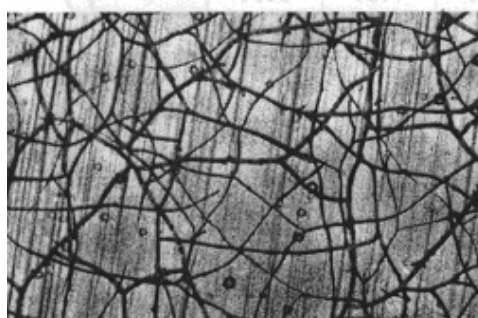
Poređenjem slike 2a i 2b, može se videti da se taloženjem prevlake u slojevima reversnom strujom dobija sitnozrnasta i bez prskotina prevlake.

Morfologija prevlaka koje su u završnim operacijama dodatno anodno nagrizane u cilju produbljivanja postojećih ili formiranja novih pora, prikazana je na slici 3.

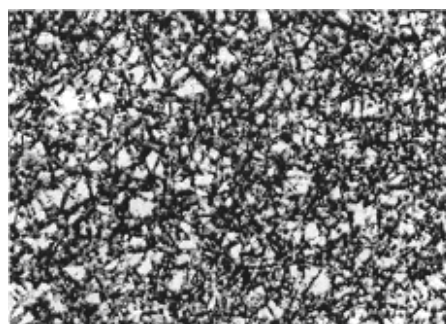
Sa slike 3a vidi se da se sa koncentracijom elektrolita u nivou srednjih koncentracija uz dodatno anodno nagrizanje mogu da dobiju porozne prevlake sa kanalnom poroznošću, dok se anodnim nagrizanjem prevlaka istaloženih u režimu reversnih struja mogu da dobiju prevlake sa tačkastom poroznošću (slika 3b).

I u jednom i u drugom slučaju po površini završnog sloja prevlake hroma može se formirati velika količina pojedinačnih pora ili mreža prskotina,

dovoljno širokih za prodiranje u njih sredstva za podmazivanje, čime se u značajnoj meri poboljšavaju antifrikciona svojstva poroznih prevlaka.



a)



b)

Slika 3 - Morfologija dodatno anodno nagrizanih prevlaka: a - morfologija površine prevlake istaložene u završnom sloju jednosmernom strujom, b - morfologija površine prevlake istaložene u završnom sloju reversnom strujom

Sušтина dobijanja poroznih prevlaka leži u elektrohemijском nagrizanju sloja sjajnog hroma, koji ima već prisutnu sitnu mrežu prskotina, po čijim granicama rastvaranje teče brže izazivajući širenje prskotina, stvarajući na taj način kanalnu poroznost.

Izmerene vrednosti mikrotvrdoće istaloženih višeslojnih prevlaka hroma sa parametrima korišćenih programa, date su u tabeli 5.

Tabela 5 - Vrednosti mikrotvrdoće prevlaka hroma

	1	2	3	4	5	HV _{0,1}
1	1097	1048	1033	1003	1003	1036,8
2	1064	1033	1018	1064	1018	1039,4
3	946	993	993	988	993	982,6
4	993	1018	882	1018	907	963,6
5	1018	946	946	946	1018	974,8
6	1097	1018	1097	1018	1097	1065,4
7	1064	1097	1097	1064	1018	1068,0
8	1018	1097	1097	1097	1064	1074,6

Vrednosti mikrotvrdoće date pod rednim br. 1 i 2 odnose se na prevlake istaložene po programu I,

tip 1, vrednosti date pod rednim br. od 3 do 5 na prevlake istaložene po programu III, tip 3, dok se vrednosti date pod rednim br. od 6 do 8 odnose na prevlake istaložene po programu II, u RC režimu. Kako se iz datih podataka vidi prevlake taložene u slojevima i koje nisu anodno nagrizane imaju nešto više vrednosti mikrotvrdoće u odnosu na prevlake taložene u jednom sloju koje su završno anodno nagrizane.

ZAKLJUČAK

Primenom periodično promenljivog režima struje na nerđajućem čeliku može se nanositi kvalitetna prevlaka hroma u jednom ili više slojeva. Naime, mogućnost taloženja prevlake u slojevima, dobro prijanjanje prevlake za osnovni materijal i između slojeva, kompaktnost prevlake po čitavoj površini i visoka tvrdoća su svojstva koja treba da obezbede pouzdanu dodatnu površinsku zaštitu nerđajućeg čelika u različitim uslovima eksploatacije.

LITERATURA

- [1] B. Jegdić, B. Biljana, Naponska korozija nerđajućih čelika, Tehnička studija, VTI-04-01-0376, Beograd, 2003
- [2] B. Petrović, Površinska zaštita prevlakama elektrolitičkog hroma, Naučnotehnička informacija, 17, VTI, Beograd, 2000
- [3] N. Martyak, K. Newby, J. Mc Caskie, Investigation of Wear in Electrodeposited Chromium Coatings, Interfinish 96, 14th World Congress "Exposition International Convention Centre Birmingham UK, 1996
- [4] N. V. Mandich, Practical Problems in Bright and Hard Chromium Electroplating, Metal Finishing, 6, p 100-110, 1999
- [5] B. Petrović, Uticaj parametara reversne struje na taloženje prevlaka hroma, Doktorska disertacija, TMF, Beograd, 2000
- [6] K. Popov, M. Maksimović, Theory of Effect of Electrodeposition at a Periodically Changing Rate on the Morphology of Metal Deposits, in Modern Aspect of Electrochemistry, vol.19 (B.E. Conway, J.O.M. Bockris and R.E. White, Eds.), Plenum Press, New York Chap. 3, 1989
- [7] B. Petrović, M. Stojanović, K. Popov, Talozenje hroma reversnom strujom uz konstantan odnos katodnog i anodnog vremena, 13^{ti} Jugoslovenski simpozijum o elektrohemiji sa međunarodnim učešćem, Vrnjačka banja, str. 154-158, 1995
- [8] R. Y. Tsai, S. T. Wu, Influence of Pulse Plating on the Crystal Structure and Orientation of Chromium, J. Electrochem. Soc., Vol.138, N^o 9, p.2622-2626, 1991
- [9] B. Petrović, Poboljšanje otpornosti čelka prema habanju primenom poroznog hroma, Zaštita materijala, vol. 38, N^o 2, str. 29-32, 1997
- [10] S. P. Hannula, A. Mahiout, T. Hakkarainen, Electrochemical Determination of the Porosity of Chromium Coatings on Steel, Metal Finishing, N^o 6, pp 89-96, 1989
- [11] D. T. Gawne, U.M.A, Friction and Wear of Chromium and Nickel Coatings, Wear, vol. 129, pp 123-142, 1989

ABSTRACT

INVESTIGATION ELECTRODEPOSITION OF CHROMIUM COATINGS ON STAINLESS STEEL IN PULSED PERIODICALLY CHANGING REGIMES CURRENT

Pulsed periodically changing current (RC) regime was used for deposits of chromium coatings on stainless steel. Deposition process was investigated using dc and reversing current from sulfuric chromium solution. The porous chromium coating was obtained using the following deposition process: electrochemical etching, deposition of the coating in single or multi layer and electrochemical etching of the final coating layer for coating porosity achieving.

Deposited chromium multi coatings had common appearance, high hardness and good adherence to base metal.

Key words: *Periodically changing regimes current, coating chromium, sulfuric chromium solution, stainless steel, properties of coatings*