

## Problemi pri programiranom taloženju hroma iz samoregulišućih elektrolita

*Programirano elektrolitičko taloženje hroma ispitivano je u samoregulišućim elektrolitima. Tokom istraživanja uočeni su izvesni problemi u odvijanju procesa taloženja koji se značajno odražavaju na svojstva prevlaka hroma. Prikazan je uticaj pripreme površine, procesnih parametara (režima struje, sastava, mešanja i temperature elektrolita) i stanja anoda na pojavu problema pri elektrolitičkom taloženju hroma. Koncentracije elektrolita su menjane, a korišćeni su dodaci: stroncijum-sulfat i kalijum-silikofluorid. Hrom je taložen na uzorke od čelika u sistemu plan-paralelnih ploča. Ispitivana su osnovna svojstva prevlaka (izgled, prijanjanje, debljina, raspodela debljine po površini i morfologija).*

**Ključne reči:** *programirano taloženje, prevlake hroma, samoregulišući elektroliti, pasiviranje anoda, stroncijum-sulfat, kalijum-silikofluorid, izgled prevlake, prijanjanje, debljina, raspodela debljine po površini, morfologija.*

### 1. UVOD

U radu [1] dat je osnovni prikaz elektrolitičkog taloženja hroma iz samoregulišućih elektrolita. Korišćenjem ovih elektrolita u galvanskim pogonima značajno se povećava produktivnost procesa, za dva do tri puta, u odnosu na taloženje hroma iz univerzalnog sulfatno-hromatnog elektrolita. Uz katodno iskorišćenje struje od 17 do 25 %, taloženjem hroma iz samoregulišućih elektrolita, dobijaju se sjajne, tvrde prevlake u širem opsegu gustina struje i temperatura, uz mogućnost taloženja prevlaka debljina do 1000  $\mu\text{m}$ .

Specifičnost samoregulišućih elektrolita je u tome, što se anjoni  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{SiF}_6^{2-}$  uvode u rastvor hromnog anhidrida u obliku teško rastvornih soli (stroncijum-sulfata i kalijum-silikofluorida) u količini, koja je nešto veća od njihove rastvorljivosti, što omogućava automatsko održavanje praktično konstantne koncentracije anjona  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{SiF}_6^{2-}$ . Pri povećanju temperature elektrolita od 10 do 70 °C rastvorljivost kalijum-silikofluorida povećava se približno za tri puta, a stroncijum-sulfata za 1,5 put [2,3].

---

Adresa autora: dr Bisenija Petrović, Vojnotehnički institut, 11000 Beograd, Katanićeva 15

Kao u svim procesima taloženja hroma, važna je dobra priprema površine osnovnog metala, kako mehanička (da nema pora i riseva), tako i hemijska i elektrohemijska (odmašćivanje i skidanje eventualno prisutnih produkata korozije) [4, 5].

Da bi se proces odvijao sa zadatim vrednostima parametara (temperatura elektrolita i gustina struje taloženja), važno je redovno kontrolisati rad uređaja za hromiranje, sistem za grejanje i hlađenje, kao i sam uređaj za vođenje programiranog taloženja. Važno je projektovati i pratiti mešanje elektrolita u svakom sistemu postavke katode i anode, odnosno postavke njihovih nosača u radnoj kadi [6, 7].

Radi održavanja potrebnog odnosa koncentracija hromne kiseline i dodatih anjona, važno je redovno raditi hemijske analize elektrolita i po potrebi vršiti nužne korekcije [8].

U ovom radu prikazani su problemi u radu sa samoregulišućim elektrolitima, koji su uočeni tokom istraživanja, a koji bi mogli dati značajan doprinos tokom primene ovih elektrolita u praksi. Problemi su razmatrani onim redom koji se najčešće javljali u istraživanju: nedovoljna priprema osnovnog metala, nedovoljna razrada i priprema elektrolita za rad, promena koncentracije ele-

ktrolita koja značajno pomera odnos koncentracija hromne kiseline i dodatih anjona, pasiviranje anoda i blokiranje odvijanja elektrolize.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Programirano elektrolitičko taloženje hroma vršeno je na uzorcima u obliku ploča od čelika. Dimenzije uzoraka su: 50×80×2,5 mm, a prevlaka hroma je taložena na površini od 0,18 dm<sup>2</sup> (40 mm × 45 mm). Hemijski sastav čelika prikazan je u tabeli 1.

Pre taloženja prevlaka hroma, uzorci su prvo mehanički obrađeni (fino brušenje i poliranje). Nakon toga su odmašćivani u trihloretilenu ili acetonu. Površine na koje nije planirano taloženje hroma, zaštićene su viniloplastom. Hemijska priprema, pre procesa taloženja, obuhvatila je: odmašćivanje u toplom alkalnom rastvoru i nagrizanje u

kiselom rastvoru. Uzorci su detaljno ispirani u protočnoj vodi posle svakog hemijskog tretmana.

Sastav rastvora i tehnološki parametri odmašćivanja bili su:

- natrijum hidroksid, NaOH 30 g dm<sup>-3</sup>
- natrijum fosfat, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 35 g dm<sup>-3</sup>
- natrijum karbonat, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 30 g dm<sup>-3</sup>

Radna temperatura je od 75 do 80°C, a vreme odmašćivanja je od 3 do 5 minuta.

Hemijsko nagrizanje uzoraka vršeno je u 20% rastvoru sumporne kiseline. Nakon toga uzorci su dobro ispirani u vodi.

Programirano taloženje prevlaka u režimima jednosmerne i reversne struje vršeno je u samoregulišućim elektrolitima različitih sastava (tabela 2). Program taloženja je sukcesivno tekao kroz dve sekvence: I- anodno nagrizanje osnovnog metala i II- taloženje prevlake hroma.

Tabela 1 - Hemijski sastav čelika od koga su urađeni uzorci, mas. %

C	Si	Mn	Cr	Ni	V	Mo	P	S	Fe
0,26-0,31	0,05-0,15	0,35-0,50	2,80-3,20	0,90-1,20	0,05-0,15	0,35-0,50	< 0,015	< 0,007	do 100

Tabela 2 - Sastav i koncentracije samoregulišućih elektrolita

Sastav	Koncentracija [ g dm <sup>-3</sup> ]		
	Elektrolit 1	Elektrolit 2	Elektrolit 3
Hrom(VI)oksid, CrO <sub>3</sub>	225 - 250	100 - 110	100 - 110
Sumporna kiselina, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,1- 1,3	1 - 1,4	0,9 - 1,2
Stroncijum-sulfat, SrSO <sub>4</sub>	5	5	5
Kalijum-silikofluorid, K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	20		15-20

Tabela 3 - Plan programiranog taloženja hroma jednosmernom i reversnom strujom

Redni broj	Parametri Elektrolize	Programi taloženja prevlaka hroma			
		1	2	3	4
1	Gustina katodne struje [A dm <sup>-2</sup> ]	55	55	77	77
2	Gustina anodne struje [A dm <sup>-2</sup> ]			55	55
3	Katodno vreme [s]			120	120
4	Anodno vreme [s]			2	2
5	Vreme elektrolize [h]	1	5	1	5

Napomena: Pri taloženju hroma vršeno je mešanje elektrolita komprimovanim vazduhom

Anodno nagrizanje vršeno je pri sledećim parametrima:

- anodna gustina struje  $55 \text{ A dm}^{-2}$ ,
- vreme obrade 45 s,
- temperatura elektrolita  $52 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Katode odnosno anode su od olova sa 10% kalaja.

Prevlake hroma su taložene u programiranom režimu rada jednosmernom i reversnom strujom, po zadatom planu programa (tabela 3) pri temperaturama elektrolita od  $52 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Izgled prevlake praćen je vizuelno, na dnevnoj svetlosti, pod uglom od  $45^\circ$  ili na veštačkoj svetlosti većoj od 300 luksa. Prianjanje prevlake određivano je metodom termičkog šoka. Lokalna debljina merena je korišćenjem fero-magnetne metode (Dermatron 3000). Grafički modeli raspodele debljine prevlake po površini uzorka rađeni su po principu datom u radu [9]. Morfologija prevlaka hroma snimana je metodom optičke mikroskopije.

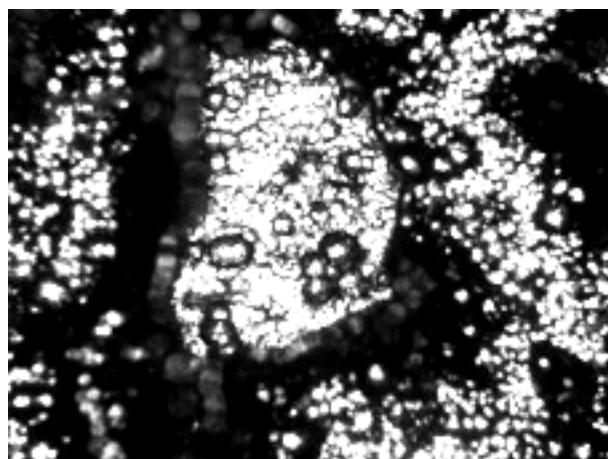
### 3. REZULTATI ISPITIVANJA

Prevlake hroma taložene programiranom jednosmernom strujom iz samoregulišućih elektrolita su sjajne, glatke i bez ivičnog efekta. Talženjem hroma programiranom reversnom strujom, dobijene su glatke, polusjajne - mlečne prevlake, takođe bez ivičnog efekta. Pojava ivičnog efekta i sivih okruglastih "izraslina" primećena je samo na prevlakama hroma talženim iz elektrolita 2 i 3 u vremenu od 5 časova. Ovaj efekat izražen je kod prevlaka talženih uz dodatno mehaničko mešanje elektrolita, kao i pri korišćenju elektrolita sa dodatkom  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ . Bilo je pojava, da prevlake hroma imaju sjajan izgled, ali sa izraženom reljefnošću, ukoliko su taložene iz elektrolita sa dodatkom  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  zbog delimičnog pasiviranja anoda.

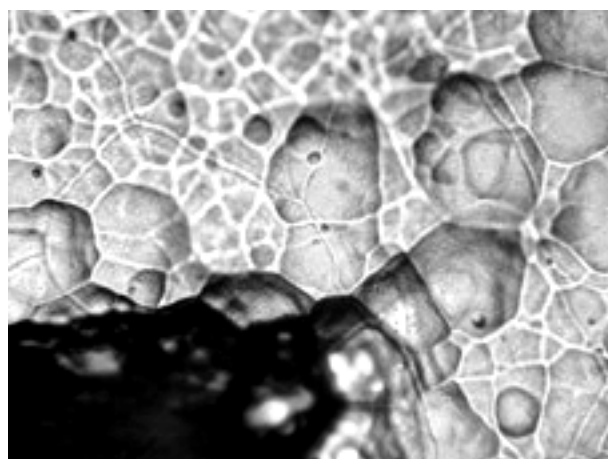
Prevlake hroma taložene po zadatim programima iz samoregulišućih elektrolita bez i sa dodacima, dobro prianjaju za osnovni metal. Naime, vizuelnim pregledom površine prevlaka nakon ispitivanja prianjanja, nisu uočene promene koje bi ukazivale na odvajanje prevlake od osnovnog metala. Međutim, tokom istraživanja uočeno je da na uzorcima koji nisu dovoljno dobro pripremljeni (da nisu dobro odmašćeni ili nagriženi, ili nisu dobro isprani posle tretmana pripreme) dolazi do odvajanja prevlake od osnovnog metala i u samom

procesu talženja. Na nekim uzorcima prevlaka hroma se ljuspkala posle rezanja uzoraka radi izrade šlifova, ali se to uočavalo na mestima heterogenosti osnovnog metala.

Na slikama 1a i 1b prikazana je morfologija prevlake hroma koja se mestimično odvajala od osnovnog metala u toku procesa hromiranja. Svetla mesta sa izraženom zrnastom strukturom prevlake su mesta gde prevlaka dobro prianja za osnovni metal, dok su tamna mesta mesta "ogoljenog" osnovnog metala gde se prevlaka podigla. Kako je naglašeno, uzrok ove pojave na prvom mestu je loše pripremljena površina osnovnog metala za talženje, a drugi uzrok bio je nepravilan rad regulatora radne temperature elektrolita i velike oscilacije vrednosti temperature pri zagrevanju i hlađenju elektrolita.



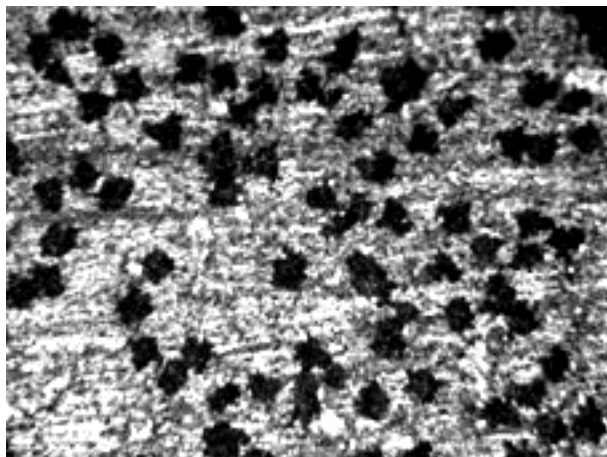
(a)



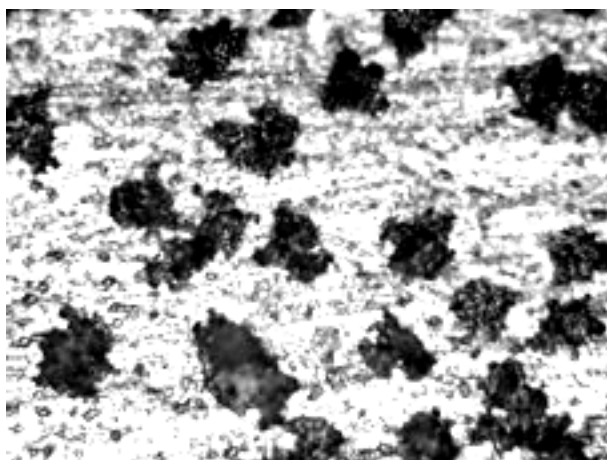
(b)

Slika 1 - Morfologija prevlake hroma taložene programiranom jednosmernom strujom iz samoregulišućeg elektrolita (br.1 tabela 2). (a) uvećanje  $300\times$ ; (b) uvećanje  $600\times$

Da bi se uspostavio proces taloženja sjajnih prevlaka hroma iz samoregulišućih elektrolita nužno je razraditi elektrolit i držati ga bar dva do tri sata na radnoj temperaturi da bi se uspostavio potreban odnos anjona u elektrolitu. Ukoliko se takav status elektrolita ne postigne javlja se problem da se taloženjem u režimu sjajnih prevlaka ne dobijaju sjajne prevlake, već se talože hrapave sive prevlake, čija morfologija je prikazana na slikama 2a i 2b.



a)

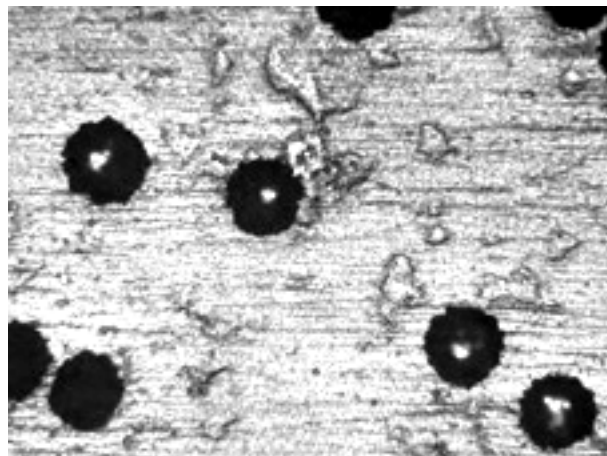


b)

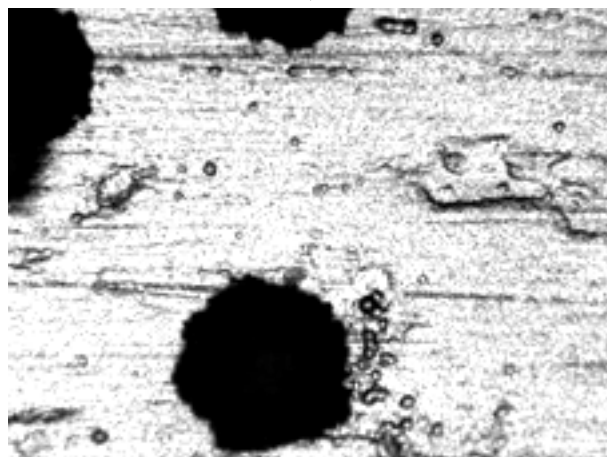
Slika 2 - Morfologija prevlake hroma taložene programiranom jednosmernom strujom iz nedovoljno razrađenog samoregulišućeg elektrolita (br.2 tabela 2). (a) uvećanje 300 $\times$ ; (b) uvećanje 600 $\times$

Sličan problem javlja se u procesu taloženja prevlaka hroma iz samoregulišućeg elektrolita ukoliko se ne radi redovna analiza elektrolita i potrebna korekcija elektrolita. Ako dođe do naglog smanjenja koncentracije hromne kiseline ili dodatih anjona, odnosno stroncijum-sulfata ili kalijum

silikofluorida, tada prevlaka gubi sjaj, a na površini se pojavljuju sitna tačkasta ispućenja, kako je prikazano na slikama 3a i 3b. U ovom slučaju analizom je utvrđeno da je nakon dužeg rada u elektrolitu značajno smanjena koncentracija  $\text{SrSO}_4$  (na  $3.2 \text{ g dm}^{-3}$ ) i  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (na  $7.96 \text{ g dm}^{-3}$ ).



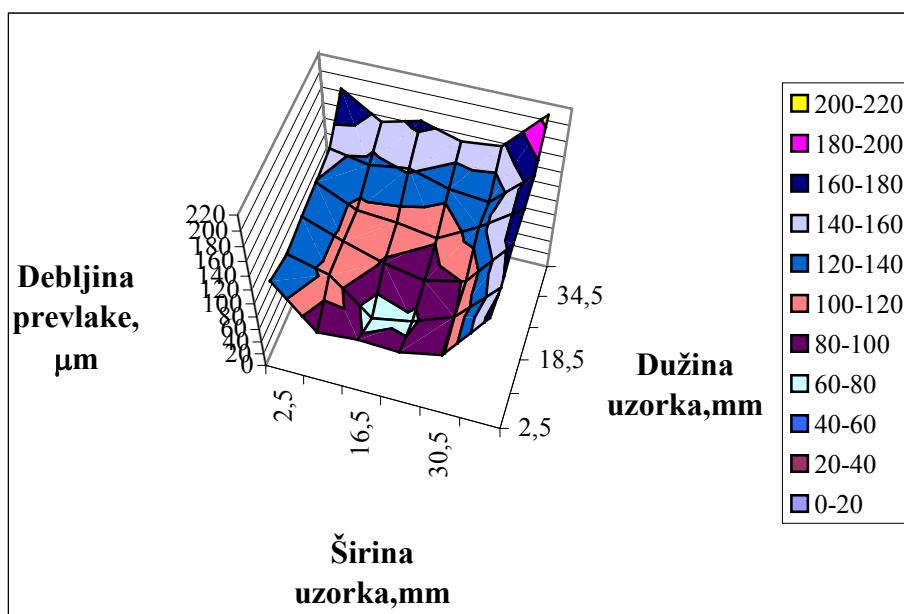
a)



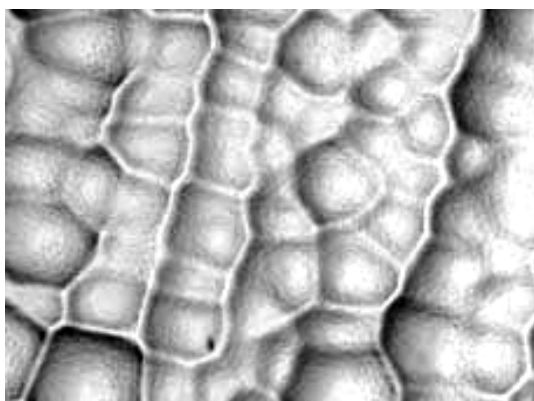
b)

Slika 3 - Morfologija prevlake hroma taložene programiranom jednosmernom strujom iz samoregulišućeg elektrolita sa neodgovarajućim odnosom između hromatnih i drugih anjona (br. 1 tabela 2). Smanjena koncentracija dodataka. (a) uvećanje 150 $\times$ ; (b) uvećanje 300 $\times$

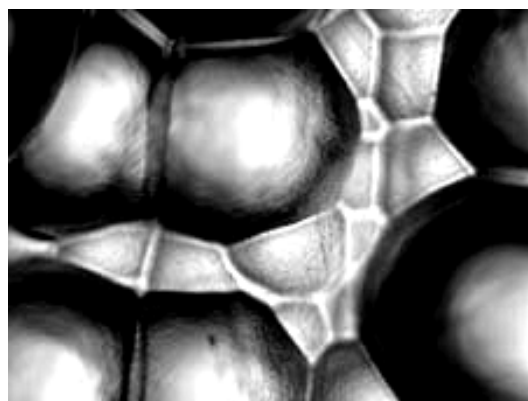
Ukoliko nije dobra regulacija zadatih vrednosti osnovnih parametara procesa elektrolize (gustine struje i temperature elektrolita) tada se javlja problem izraženog ivičnog efekta, odnosno neravnomerne raspodele debljine prevlake po površini uzorka. Merenjem lokalne debljine prevlake i izradom grafičkog modela (prema proceduri prikazanoj u radu 9) dobija se prikaz raspodele debljine prevlake po površini kako je dato na slika 4.



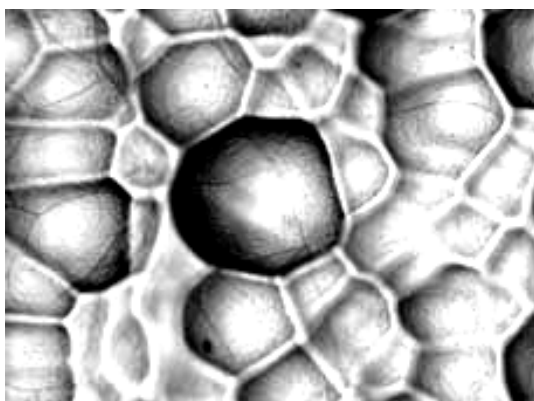
Slika 4 - Grafički prikaz raspodele debljine prevlake hroma po površini uzorka sa izraženim ivičnim efektom (zbog visoke gustine struje pri taloženju jednosmernom strujom)



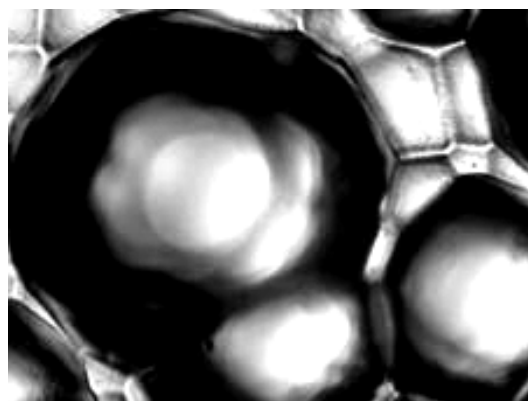
a)



c)



b)

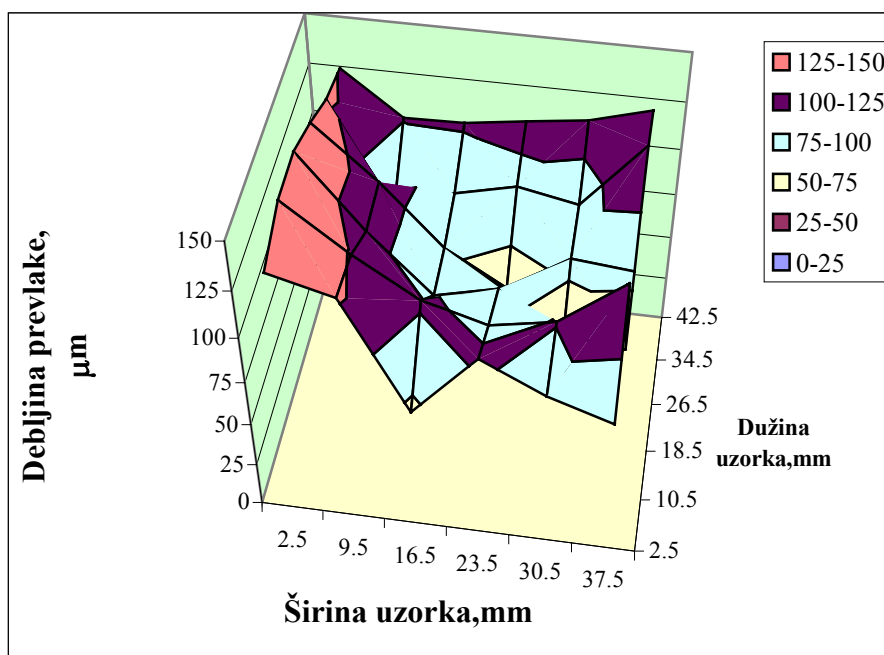


d)

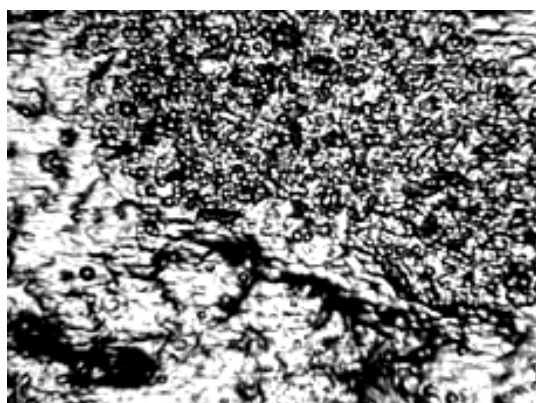
Slika 5 - Morfologija prevlake hroma taložene iz samoregulišućeg elektrolita koja je imala izražen ivični efekat (a) sredina uzorka; (b) prelazna zona prema ivici (c) područje uz ivicu uzorka (d) donji ugao uzorka, bliži dnu kade. Uvećanje  $600\times$

Istraživanjem procesa taloženja prevlaka hroma u programiranom režimu struje iz samoregulišućih elektrolita, kao poseban problem javlja se pasiviranje anoda. Naime, na površini anoda stvaraju se čvrste naslage, koje delimično ili potpuno blokiraju rad anoda. Pri radu sa takvim anodama dobijaju se sjajne prevlake hroma sa neravno-

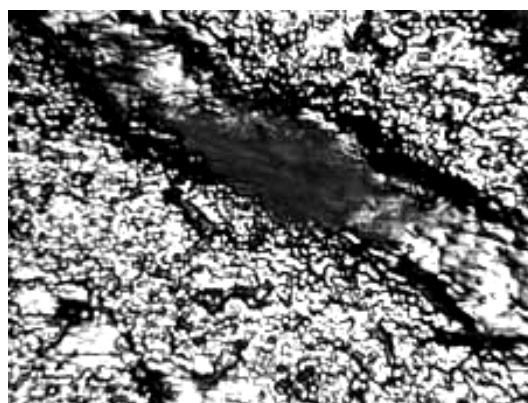
mernom raspodelom prevlake po površini ili se u potpunosti zaustavlja proces. Ovu pojavu pojačava efekat primene reversne struje u pojedinim programima, ili dodatno mešanje elektrolita mehaničkim mešalicama. Na slici 6 dat je grafički prikaz reljefnosti prevlake, urađen na osnovu merenja lokalnih debljina po površini uzorka.



Slika 6 - Grafički prikaz površine prevlake hroma taložene programiranom reversnom strujom iz samoregulišućeg elektrolita (br. 3, tabela2) uz rad sa delimično pasiviranim anodama



a)



b)

Slika 7 - Morfologija prevlaka hroma taloženih programiranom reversnom strujom iz samoregulišućeg elektrolita uz delimično pasiviranje anoda. Uvećanje 75×

Morfologija reljefne sjajne prevlake hroma (prikazane na slika 6) taložene reversnom strujom iz samoregulišućeg elektrolita uz delimično pasiviranje anoda prikazana je na slika 7a i 7 b.

Za vreme procesa elektrolitičkog taloženja hroma na anodnoj površini odvijaju se složeni fiziko-hemijski procesi, čiji karakter i brzina zavise od kvaliteta anoda, stanja anodne površine i odnosa

između površina anode i katode. Materijal anoda treba da bude hemijski postojan prema elektrolitu za hromiranje. Pri taloženju hroma iz samoregulišućih elektrolita da bi se osigurao duži stabilan rad, odnos između površine anode i katode treba da bude 3 : 1 i više. Za materijal anoda preporučuje se legura olova sa 10% kalaja. Međutim, ukoliko se u istraživanju i radu pojavi problem, uslovljen delimičnim pasiviranjem anoda, zbog stvaranja čvrstih naslaga različitih hemijskih jedinjenja, materijal anode treba menjati. Anode u tom slučaju treba praviti od legure olova sa od 30 do 40% kalaja. U nekim slučajevima rešenje se može naći u periodičnom čišćenju anoda. Radi manjeg trošenja anoda poželjno je da se čišćenje vrši hemijskim putem.

#### 4. ZAKLJUČAK

Kako je prikazano, tokom programiranog taloženja hroma iz samoregulišućih elektrolita, neki problemi su analogni onim koji se javljaju pri taloženju iz hromatno-sulfatnog elektrolita. To se prvenstveno odnosi na važnost dobre pripreme površine osnovnog metala za taloženje prevlake hroma.

Za ovaj elektrolit su od posebne važnosti redovne analize i korekcija elektrolita, zbog praćenja promene koncentracije kako osnovne komponente (hrom(VI)-oksid), tako i koncentracije dodataka koji značajno utiču na kvalitet prevlaka.

Zbog dodataka, koji su teško rastvorne soli, koje padaju na dno kade, veoma je važno održavanje

elektrolita u smislu radne temperature i mešanja koje će biti prilagođeno sistemu anoda- katoda sa odgovarajućim alatima za vešanje.

Posebnu pažnju treba posvetiti projektovanju anoda i to, kako u odnosu na materijal od koga se prave, tako i na njihov oblik i površinu u odnosu na katodnu površinu. Uz to važno je redovno čišćenje anoda.

#### LITERATURA

- [1] B. Petrović, *Zaštita materijala* **45** (2004) 69
- [2] M. M. Cormick, S. J. Dobson, *J. Appl. Electrochem.*, **17** (1987) 303.
- [3] V. F. Malinin, *Zashch.Metallov*, **26** (1990) 694
- [4] L. N. Solodkova, Z. A. Solovjeva i dr., *Elektrohimiya*, **23** (1987) 545,
- [5] P. Leisner, G. Bech-Nielsen, P. Moller, *J. Appl. Electrochem.*, **23** (1993) 1232,
- [6] E. S. Chen, G. P. Capsimalis, G. R. Weigle, *J. Appl. Electrochem.*, **17** (1987) 315,
- [7] M. Gimberg, *Galvanotehnika*, Metallurgiya, Moskva, 1987.
- [8] B. Petrović, "Površinska zaštita prevlakama elektrolitičkog hroma" Naučnotehnička informacija, 17, VTI, Beograd, 2000.
- [9] B. Petrović, "Uticaji parametara reversne struje na taloženje prevlaka hroma", Doktorska disertacija, 2000, Beograd

#### SUMMARY

##### PROBLEMS OF PROGRAMMED DEPOSITION OF CHROMIUM FROM SELF-REGULATING BATHS

*Programmed electrodeposition of chromium from self-regulating baths were investigated. During the investigation certain problems of chromium electrodeposition process occurred. They have important effect on the properties of chromium coatings. The effect of surface preparation, process parameters (the current regime, the composition, mixing and temperature of solutions) and anodes condition on problems of chromium electrodeposition was presented. Baths additions, strontium sulphate and potassium silicofluoride, were used. Chromium was deposited on specimens of steel in system of plane-parallel electrodes. The basic properties of coating (appearance, thickness, distribution of deposits on surface and morphology) were investigated.*

**Key words:** *programmed deposition, chromium coating, self-regulating bath, passive anode, strontium sulfate, potassium silicofluoride, appearance, thickness, distribution of deposits on surface, morphology*