

KĄPIELE DO CHROMOWANIA GALWANICZNEGO ZAWIERAJĄCE ZWIĄZKI CHROMU TRÓJWARTOŚCIOWEGO II. BADANIA KĄPIELI MRÓWCZANOWEJ

Eugeniusz Najdeker, Sławomir Cendrowski, Roman Batijewski

Opracowano kąpiel do chromowania galwanicznego zawierające związki chromu trójwartościowego i jony mrówczanowe, bez oddzielonej przestrzeni anodowej i katodowej. Kąpiel ta umożliwia uzyskiwanie poprawnych powłok chromu o grubości do 2 μm . Zbadano zachowanie się nowo opracowanej kąpeli w warunkach długotrwałej eksploatacji i określono najdogodniejsze parametry procesu nakładania powłok. Zbadano również przyczyny pogarszania się jakości nakładanych powłok i opracowano metody przeciwdziałania temu zjawisku.

1. WSTĘP

W wyniku wstępnych prób z kąpielami do chromowania o bardzo zróżnicowanych składach, zdecydowano się na szczegółowe badania kąpeli, w których czynnikiem kompleksującym są jony mrówczanowe [1]. Wybór czynnika kompleksującego zadecydował oczywiście o ukierunkowaniu dalszych prac badawczych, ale uzyskanie powłok dobrych jakościowo wymagało sprawdzenia wpływu wielu dodatkowych składników, mających bardzo często podstawowe znaczenie dla prawidłowej pracy kąpeli.

2. APARATURA I METODYKA BADAŃ

Ze względu na konieczność badania wpływu dużej liczby rozmaitych substancji na przebieg procesu galwanicznego, starano się maksymalnie ograniczyć objętość badanych roztworów, ponieważ wszelkie nieudane eksperymenty zmuszały do natychmiastowej wymiany kąpeli. Standardowo badania prowadzono w naczyniach szklanych, w których objętość kąpeli wynosiła 300, 500 lub 1000 ml, natomiast

długotrwałe badania eksploatacyjne wykonano w wannie winidurowej o pojemności 2 litrów. W trakcie nakładania powłok galwanicznych kąpiel mieszano miesadłem magnetycznym lub strumieniem sprężonego powietrza. Temperaturę roztworów zawsze kontrolowano, natomiast termostatowano je tylko w przypadkach uzasadnionych przebiegiem doświadczenia, co szczególnie często dotyczyło kąpeli wcześniej wstępnie zbadanych. Dokładność termostatowania nie była większa niż $\pm 3^{\circ}\text{C}$.

Źródłem prądu był zasilacz stabilizowany Z-3020 firmy INCO, napięcie między elektrodami kontrolowano multimetrem cyfrowym VC-10T firmy Unima Szczytno. Pomiar pH dokonywano pehametrem Elpo N-512.

Jako katody stosowano blaszki miedziane o wymiarach 25 x 25 mm, anodami były blachy platynowe. Użyteczne gęstości prądowe określano między innymi w komórce Hulla, ale ze względu na duże gęstości prądu, zastosowanie tej metody było ograniczone. Przy długotrwałych badaniach eksploatacyjnych stosowano katody w postaci blaszek miedzianych o wymiarach 50 x 50 mm, a jako anody wykorzystywano płyty grafitowe.

Jakość powłok oceniano przez obserwację wizualną, wybrane próbki badano wykorzystując mikroskop skaningowy. Przyczepność powłok galwanicznych sprawdzano metodą zginania pokrytej chromem blaszki i szoku termicznego (PN-79/H-04607). Zdolność krycia oceniano nakładając powłoki na blachę zgiętą pod kątem 60° , głębokość szacowano dodatkowo w pomiarach z użyciem komórki Hulla.

Ilość wydzielonego chromu i grubość nałożonych powłok oznaczano wagowo.

Roztwory chromu trójwartościowego przygotowywano z siarczanu chromowego $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ cz.d.a lub z $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cz. Nie zauważono żadnych różnic w kąpielach przygotowanych z siarczanu i chlorku chromowego. Chociaż przeprowadzono szereg prób kąpeli o różnych zawartościach chromu, ostatecznie o stężeniu jonów chromu (III) w dużym stopniu zadecydowała rozpuszczalność kompleksu mrówczanowego. Standardowo stężenie chromu wynosiło 0,4 M/l, czyli 20,8 g/l.

Początkowe stężenie mrówczanów w kąpeli galwanicznej wynosiło 0,8 M/l, a więc stosunek molowy Cr : mrówczany wynosił 1:2. Zwiększenie stężenia mrówczanów doprowadzało do wytrącenia osadu, prawdopodobnie kompleksu chromu z mrówczanami. Interesujące, że takie wytrącanie osadu występowało nie zawsze, co świadczyć może o tworzeniu się kompleksów o różnej stechiometrii. Obniżenie stężenia mrówczanów poniżej wartości 0,4 M/l (Cr : mrówczany = 1 : 1) powodowało gwałtowne pogorszenie jakości powłok. Buforowanie roztworów zapewniano przez dodawanie kwasu borowego w stężeniu 20 g/l.

Dobre przewodnictwo kąpeli uzyskiwano przez dodawanie siarczanów i chlorków amonu. Istotna jest obecność chlorków w stosunkowo dużym stężeniu, ponieważ główną reakcją anodową jest utlenianie jonów chlorkowych do gazowego chloru, co powinno być procesem uprzywilejowanym w stosunku do anodowego utleniania jonów chromu (III) do chromu (VI). Stężenie chlorków utrzymywane było na stosunkowo wysokim poziomie 2 - 3,5 M/l. W zasadzie mogłyby być stosowane sole

sodowe lub potasowe, ale w takim przypadku wydzieląby się duże ilości gazowego chloru, co utrudniałoby praktyczne zastosowanie procesu. W przypadku obecności dużego stężenia jonów amonowych, utleniają one przez powstający chlor, zgodnie z reakcją podaną w pierwszej części artykułu [1].

Stężenie jonów amonowych potrzebne do poprawnej pracy kąpeli wynosiło 1,5 - 3 M/l. W takich warunkach albo w ogóle nie wyczuwało się powstawania chloru w trakcie pracy kąpeli, albo zapach ten był ledwie wyczuwalny. Praktycznie w kąpeli była najczęściej używana mieszanina chlorku i siarczanu amonowego, ponieważ powłoki uzyskiwane z takiej kąpeli były nieznacznie lepsze, niż z kąpeli zawierających jedynie jony chlorkowe.

Kąpiele zawierały również jony bromkowe, utleniające się na anodzie łatwiej niż jony chlorkowe i w związku z tym stanowiące dodatkową ochronę przed utlenianiem jonów chromu (III) do chromu (VI). Powstający brom również reaguje z jonami amonowymi, z odtworzeniem jonów bromu. Jest więc rodzajem katalizatora ułatwiającego utlenianie jonów amonowych.

W skład kąpeli wchodził także kwas aminooctowy, który polepszał buforowanie roztworu, chociaż nie można wykluczyć udziału tego kwasu w kompleksowaniu jonów chromu (III). Nie ulega wątpliwości, że powstawanie kompleksów mieszanych sprzyjałoby redukcji jonów chromu.

Ostatnim składnikiem kąpeli były związki powierzchniowo aktywne, których znaczenie nie musi być chyba komentowane.

Uwzględniając powyższe uwagi nowo opracowana kąpiel chromowa ma następujący skład standardowy:

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,4	M/l
HCOONa	0,8	M/l
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1	M/l
NH_4Cl	2,5	M/l
$\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$	0,4	M/l
H_3BO_3	20	g/l
zwilżacz	2	ml/l

Utrzymywano pH kąpeli w granicach 2,8 - 3,2, chociaż dopuszczalne granice pH wynosiły 2,5 - 3,5. Stałość pH uzyskiwano dodawaniem roztworu kwasu solnego lub amoniaku.

Oczywiście podany skład był w celach porównawczych wielokrotnie zmieniany w trakcie prowadzonych badań.

Bezpośrednio ze składem kąpeli galwanicznej związany jest rodzaj i sposób stosowania anod. Blach chromowych nie można używać jako anod, ponieważ wydajność elektrochemicznego rozpuszczania chromu jest wielokrotnie większa, niż wydajność katodowego wydzielenia chromu. W wyniku tego następowałoby szybkie zateżnienie roztworu. W związku z tym w procesach chromowania stosuje się elektrody nierozpuszczalne. W badaniach laboratoryjnych na małą skalę stosowano elektrody

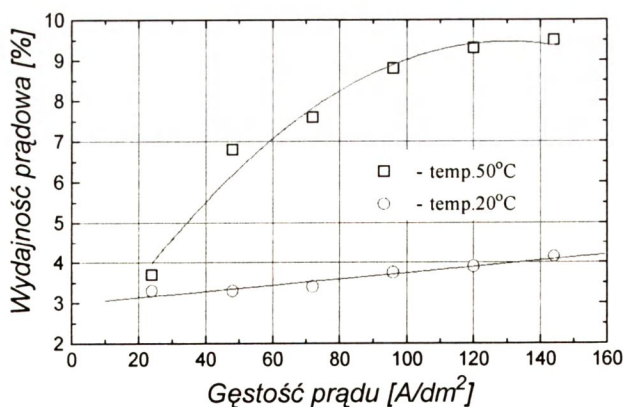
platynowe, zaś przy większych objętościach kąpeli elektrody grafitowe. Dużą wagę przywiązywano do zapewnienia odpowiedniej powierzchni anod. Stosunek powierzchni anody do katody wynosił przynajmniej 4 : 1. Duża powierzchnia anod, a więc względnie mała gęstość prądu anodowego, zapobiega nadmiernemu wzrostowi ich potencjału, co wydaje się istotnym czynnikiem przeciwdziałającym utlenianiu chromu trójwartościowego.

3. BADANIA PROCESU GALWANICZNEGO NAKŁADANIA POWŁOKI CHROMOWEJ

3.1. WPŁYW GĘSTOŚCI PRĄDU I TEMPERATURY NA WYDAJNOŚĆ PRĄDOWĄ

Ze względu na jednoczesne wydzielanie się chromu i wodoru, warunkiem uzyskania poprawnych powłok galwanicznych jest stosowanie dużych gęstości prądu. Okazało się, że właściwy zakres gęstości prądowych zależy bardzo wyraźnie od temperatury, w jakiej prowadzi się proces galwaniczny. W przypadku nakładania powłok takich jak nikiel lub miedź, gdzie wydajność prądowa zbliżona jest do 100%, wystarczającym kryterium użytecznych gęstości prądowych jest wygląd nakładanej warstwy. W procesach przebiegających z małą wydajnością, uwzględniać należy również wartość wydajności prądowej, ponieważ gęstość prądową, przy której wydajność jest mniejsza niż na przykład 1% trudno uznawać za gęstość właściwą, mimo uzyskiwania poprawnych powłok. Dlatego, przy omawianiu użytecznych gęstości prądowych w procesie chromowania z roztworów trójwartościowego chromu musi się równocześnie uwzględniać osiąganą wydajność.

Interesujące jest porównanie pracy kąpeli w temperaturze pokojowej i w temperaturze podwyższonej. Poniżej zilustrowano zależność wydajności prądowej od gęstości prądu w temperaturze pokojowej i w temperaturze 50 °C (Rys.1).



Rys. 1. Zależność wydajności prądowej od gęstości prądu w temperaturze pokojowej i w temperaturze 50 °C.

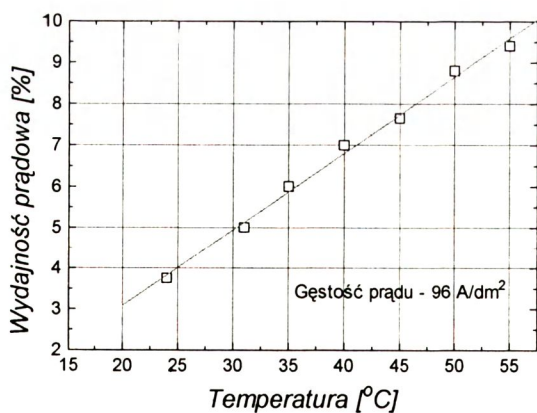
Fig. 1. Effect of current density on current efficiency at room temperature and at 50 °C.

Z wykresów zamieszczonych na Rys.1 wynika, że wydajność prądowa rośnie wraz z gęstością prądu przepływającego przez elektrolit. Wydaje się, że jest to naturalną konsekwencją nakładania się dwóch procesów elektrodowych: wydzielania chromu i wydzielania wodoru. Wartość prądu w warunkach dyfuzji liniowej jest proporcjonalna do liczby elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej. Oznacza to, iż przy porównywalnej odwracalności procesu elektrodowego krzywa zależności prądu od przykadanego potencjału, przed osiągnięciem prądu granicznego (a takie są warunki nakładania powłok), powinna być bardziej stroma dla chromu niż dla wodoru. W wyniku tego, wzrost gęstości prądu zwiększa procentowy udział redukcji jonów chromu w sumarycznym, procesie elektrodowym.

Z zależności przedstawionych na Rys.1 (obejmujących zakres gęstości prądowych, w których uzyskuje się poprawne jakościowo powłoki chromu) wynika szereg wniosków praktycznych, dotyczących sposobu prowadzenia procesu galwanicznego. Korzystniejsze jest nakładanie powłok w wyższej temperaturze, przy gęstości prądowej przekraczającej 50 A/dm^2 , ponieważ wydajność prądowa jest stosunkowo wysoka (jak na proces chromowania) i zmienia się w nieznacznym stopniu. Stosowanie niższych prądów w podwyższonej temperaturze jest niewskazane nie tylko ze względu na mniejszą wydajność prądową, ale i na jej znaczną zmianę w zależności od gęstości prądu, co ma katastrofalny wpływ na tzw. wgłębność kąpeli.

Możliwe jest również nakładanie powłok w temperaturze pokojowej. Wydajność prądowa jest wprawdzie wyraźnie mniejsza, ale jej zmiany są niewielkie, a powłoki są jakościowo poprawne. Należy raczej stosować przy tym mniejsze gęstości prądowe. Przy pracy w temperaturze pokojowej, zaleca się użytkowanie kąpeli o dużej objętości w porównaniu do wsadu obrabianych galwanicznie detali albo chłodzenie kąpeli zimną wodą, za pomocą węzownicy. Wynika to z dużej ilości ciepła wytwarzającego się przy przepływie prądu przez elektrolit. W naszym przekonaniu wygodniejsza jest jednak praca w podwyższonej temperaturze, łatwiej jest bowiem kąpiel ogrzewać niż chłodzić.

Wzrost wydajności prądowej wraz z gęstością prądową jest jednym z powodów tego, że wgłębność badanych kąpeli jest gorsza niż na przykład kąpeli do



Rys.2. Zależność wydajności prądowej od temperatury przy stałej gęstości prądu.

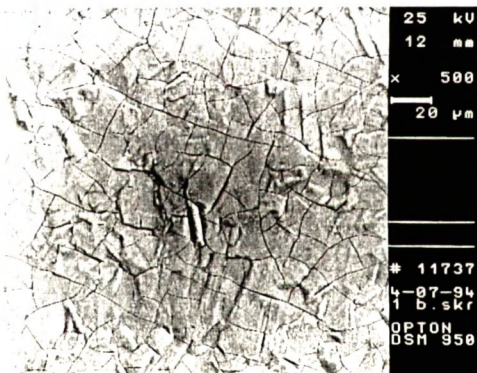
Fig. 2. Effect of temperature on current efficiency at constant current density.

miedziowania lub niklowania, chociaż jest lepsza niż klasycznych kąpiele do chromowania. Świadczy o tym chociażby duży zakres prawie stałej wydajności prądowej w temperaturze podwyższonej (Rys.1). Natomiast dobrej zdolności krycia sprzyja duży zakres użytecznych gęstości prądowych.

Zmiany wydajności prądowej w zależności od temperatury kąpiele dobrze ilustruje wykres przedstawiony na Rys. 2. Wynika z niego, że praca w podwyższonej temperaturze jest korzystniejsza i że dla uzyskiwania powtarzalnych rezultatów niezbędne jest utrzymywanie stałości temperatury, ponieważ wydajność prądowa rośnie wraz z temperaturą w całym badanym zakresie.

3.2. GRUBOŚĆ I POWIERZCHNIOWA STRUKTURA NAKŁADANYCH POWŁOK

Opracowana kąpiel bazująca na związkach chromu trójwartościowego zezwala na uzyskanie dobrych, jasnych powłok chromu o grubości do 2 μm . Stwierdzenie to opiera się na długotrwałych próbach doświadczalnych i jest nieco asekuracyjne, ponieważ w większości przypadków możliwe było uzyskiwanie poprawnych powłok o grubości do 4 μm . Przyczepność nakładanych powłok jest bardzo dobra, przy czym możliwe jest ich nakładanie na różnorodne podłoża, takie jak miedź, nikiel, kowar i bezpośrednio na niektóre gatunki stali. Możliwe jest nawet nakładanie chromu bezpośrednio na stal (stop Zn i Al), chociaż powłoki w tym przypadku były wyraźnie ciemniejsze. Powłoka chromu o grubości ok. 2 μm wykazuje mikropęknięcia, co dobrze widoczne jest na zdjęciu pokazanym na Rys. 3.



Rys.3. Zdjęcie skaningowe galwanicznej powłoki chromu o grubości ok. 2 μm . Powiększenie 500x. Elektryony odbite. $T = 30^{\circ}\text{C}$, $i = 48 \text{ A/dm}^2$

Fig.3. Scanning electron micrograph (x 500) of 2 μm thick deposit of chromium. Reflected primary electrons. $T = 30^{\circ}\text{C}$, $i = 48 \text{ A/dm}^2$.

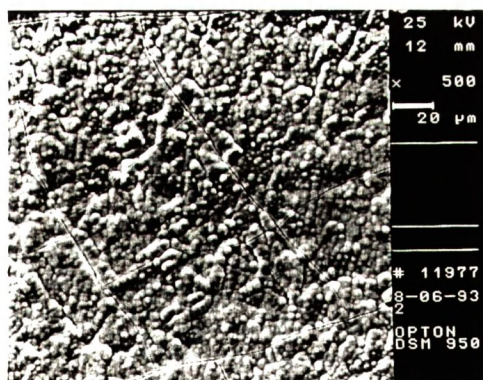
Mikropęknięcia nie są wadą w przypadku powłok chromu. J.K. Dennis i T.E. Such podają [2], że idealna gęstość mikropęknięć wynosi 25-80 pęknięć na 1 mm. Łatwo spostrzec, że gęstość mikropęknięć próbki pokazanej na Rys. 3 mieści się w górnym zakresie tej wartości. Powstawanie sieci mikropęknięć związane jest z tworzeniem się w trakcie procesu elektrodowego wodoru chromu, rozkładowi którego towarzyszy

zmiana stałych sieci krystalicznej, wywołująca pęknięcia powłoki galwanicznej.

Jak wspomniano, niemożliwe było uzyskiwanie z badanej kąpeli poprawnych powłok galwanicznych o grubości większej niż $\sim 2 \mu\text{m}$. Wydaje się, że jest to największą wadą kąpeli bazujących na związkach chromu (III), prawdopodobnie cechującą wszystkie stosowane w praktyce kąpiele do chromowania galwanicznego. Wprawdzie P. Benaben [3,4] twierdzi, że uzyskiwał powłoki o grubości do $150 \mu\text{m}$, ale sposób przygotowywania kąpeli (redukcja roztworu kwasu chromowego alkoholem) byłby przy dużych objętościach kąpeli kłopotliwy. Trudno poza tym uwierzyć, że możliwość nakładania grubych warstw mogłaby się utrzymywać przez długi okres czasu. O ile możliwe i wytłumaczalne wydają się szczególne właściwości świeżo powstałych jonów chromu (III), o tyle trudno byłoby wyjaśnić zdolność do zapamiętywania przez te jony sposobu w jaki zostały wytworzone. Trudno zrozumieć dlaczego - bez obecności żadnych czynników kompleksujących - roztwór nie mógłby osiągnąć równowagi chemicznej, tzn. nie mogłoby powstać jony sześćoakwochromowe, z których - jak wiadomo - nie uzyskuje się powłok chromowych. Wprawdzie możliwe jest solwatowanie powstających jonów chromu (III) przez cząsteczki alkoholu, ale przeprowadzone przez nas wstępne próby nie wskazują na występowanie takiego zjawiska.

Przeprowadzane przez nas próby uzyskiwania grubych warstw chromu (powyżej $4 \mu\text{m}$) nieodmiennie doprowadzały najpierw do poszarzenia powłok, następnie do pogłębiania barwy do prawie czarnej, a na końcu do zahamowania wydzielania chromu. Ogólnie przyjmuje się, że jest to związane ze stopniowym alkalizowaniem się roztworu w warstwie przyelektrodowej, wywoływanym intensywnym wydzielaniem się wodoru. Zwiększone pH powoduje powstawanie wodorotlenków i tlenków chromu, wbudowywujących się w nakładaną galwanicznie powłokę. Obecność tlenków chromu powoduje zaś ściemnienie powłoki i zahamowanie procesu elektrodowego. Wydaje się wprawdzie, że dobre zbuforowanie roztworu i jego energiczne mieszanie powinno zapobiegać zwiększaniu się pH w pobliżu elektrody.

Interesujące jest porównanie wyglądu uzyskiwanych powłok o różnej grubości. Jak już wspomniano cienkie powłoki są ładne i jasne, o wyglądzie bardzo zbliżonym



Rys. 4. Zdjęcie skaningowe powłoki chromu o grubości $\sim 8 \mu\text{m}$. Powiększenie 500x. Elektrony wtórne. $T = 22^\circ\text{C}$, $i = 20 \text{ A/dm}^2$.

Fig. 4. Scanning electron micrograph (x 500) of $8 \mu\text{m}$ thick deposit of chromium. Secondary electrons. $T = 22^\circ\text{C}$, $i = 20 \text{ A/dm}^2$.

do powłok uzyskiwanych z klasycznych kąpielei zawierających chrom(VI). Powłoki grube (powyżej 4 μm) są wyraźnie szare. Zdjęcia skaningowe ujawniają wyraźną zmianę struktury powierzchni. Przedstawione na Rys. 4 zdjęcie powłoki o grubości $\sim 8 \mu\text{m}$ ujawnia gruboziarnistą strukturę nałożonego chromu. Gruboziarnista warstwa może znacznie bardziej rozpraszać światło niż powłoki gładkie i drobnoziarniste. Wskutek tego powłoki o bardzo dużym ziarnie mogą być szare, niezależnie od ich składu chemicznego. Nie znaczy to oczywiście, że tylko wielkość ziarna odpowiada za szarość grubych warstw Cr. Niezbędne i decydujące byłoby oznaczenie ilości tlenu zawartego w nakładanych powłokach, ale nie mieliśmy dostępu do aparatury umożliwiającej wykonanie tego typu analizy.

Należy przy tym zaznaczyć, że o ile gruboziarnistość powłoki może tłumaczyć jej ciemne zabarwienie, to zahamowanie procesu elektrodowego (polegające na drastycznym zmniejszeniu wydajności) byłoby łatwiej wyjaśnić powstaniem warstwy tlenkowej. Przeprowadzone próby okresowego manualnego przerywania elektrolizy, w celu umożliwienia wyrównania stężeń jonów wodorowych w warstwie przyelektrodowej i w głębi roztworu, nie dały jednoznacznego wyniku. Wprawdzie uzyskano trochę większą grubość ładnych powłok, ale ta różnica wydaje się za mała na wyciąganie zbyt daleko idących wniosków. Przy tej okazji potwierdzono jeszcze raz, że w przeciwieństwie do kąpielei tradycyjnych, w kąpielach chromu (III) dopuszczalne są przerwy w przepływie prądu.

3.3. WPŁYW ZANIECZYSZCZEŃ KĄPIELI NA JAKOŚĆ POWŁOK CHROMU

Z danych literaturowych wynika, że kąpiel do chromowania zawierająca związki chromu (III) jest bardziej wrażliwa na zanieczyszczenia niż tradycyjna kąpiel chromu (VI). Konkretnie informacje dotyczące poziomu dopuszczalnych zanieczyszczeń są skąpe i rozbieżne, w zakresie od 500 ppm Cu i 100 ppm Zn według P. Benabena [3] do 0,5 ppm i 10 ppm, odpowiednio dla tych samych pierwiastków według Warda i Christie [5]. Wstępne obserwacje wskazywały na to, że kąpiel jest szczególnie wrażliwa na zanieczyszczenie jonami miedzi. Ponieważ znajomość stopnia szkodliwości typowych zanieczyszczeń jonami metali ciężkich ma istotne znaczenie przy wdrażaniu jakiegokolwiek kąpielei do praktyki przemysłowej, podjęto systematyczne badania wpływu poszczególnych jonów na uzyskiwane powłoki galwaniczne.

W trakcie badań wprowadzano do kąpielei kontrolowane ilości jonów metali ciężkich, takich jak miedź, nikiel, żelazo, cynk i ołów. Powłoki nakładano w szerokim zakresie gęstości prądu 20 - 144 A/dm², w temperaturze pokojowej i w 50-60°C. Stwierdzono, że metale te w różnym stopniu wpływają na powłoki chromu. Ogólnie rzecz biorąc, w małych stężeniach jony metali poprawiają wygląd powłok, wykazując działanie wyblyszczające (dotyczy to w szczególności niklu i żelaza). W miarę wzrostu stężenia jonów metali ciężkich następuje ściemnienie, powstanie smug, a w

końcu całkowite szernienie powłok chromu.

Zawartość Ni^{2+} do stężenia 20 ppm nie pogarsza jakości powłok, wykazując lekkie działanie wyblyszczające. Zwiększanie stężenia niklu powoduje bardzo powolne pogarszanie wyglądu powłok. W literaturze dopuszcza się obecność niklu do stężenia 100 ppm [6] - 150 ppm [7,8].

Zanieczyszczenia jonami Zn^{2+} wyraźnie pogarszają wygląd powłok już przy 10 ppm. W miarę dobre są tylko powłoki uzyskiwane przy dużych gęstościach prądu. Większość danych literaturowych zgodna jest z tym ustaleniem [5,7,8].

Kąpiel jest względnie tolerancyjna na obecność jonów Pb^{2+} . Przy niskich stężeniach powłoki są ładne, chociaż matowe i o nieznacznie zmienionym odcieniu. Pierwsze oznaki wyblyszczania powłok obserwowano przy 160 ppm jonów ołowiu, nasilające się w miarę wzrostu stężenia jonów Pb^{2+} , przy czym odcień barwy można określić jako "zimno metalowy". Pierwsze negatywne efekty obecności Pb^{2+} zauważono przy 320 ppm. Według danych literaturowych dopuszczalne stężenie Pb^{2+} wynosi 5-10 ppm [7] lub 20 ppm [6].

Jony Fe^{3+} w małym stężeniu do 40 ppm polepszają wygląd powłok (znacznie lepszy połysk), większe stężenia pogarszają jakość powłok, chociaż przy dużych gęstościach prądu można uzyskiwać ładne warstwy, nawet przy 1000 ppm Fe^{3+} , jednak towarzyszy temu obniżenie wydajności prądowej procesu elektrodowego. Według danych literaturowych dopuszczalna jest obecność 100 [5] - 1000 [7,8] ppm jonów żelaza.

Jony Cu^{2+} wywoływały pogorszenie wyglądu powłok już przy stężeniu 10 ppm, zgodnie z danymi zawartymi w rozmaitych publikacjach. Jednak nawet i w tym przypadku elektroliza przy dużych gęstościach prądowych znacznie zwiększała tolerancyjność kąpeli na obecność jonów miedzi.

Wyniki badań wrażliwości kąpeli na obecność zanieczyszczeń metalicznych wykazują w kilku wypadkach rozbieżność z danymi literaturowymi. Jest to zrozumiałe ze względu na różne składy porównywanych kąpeli i subiektywność wizualnej oceny powłok. Bardziej obiektywna i pouczająca jest analiza zdjęć skaningowych, co będzie przedmiotem kolejnej publikacji.

Pragniemy zwrócić uwagę na zróżnicowanie poziomu szkodliwości zanieczyszczeń, w zależności od gęstości prądu elektrolizy. Przy dużych gęstościach prądu można było uzyskać dobre jakościowo powłoki w obecności znacznie większego stężenia jonów obcych metali ciężkich. Wiązać to chyba należy z większym procentowo udziałem elektrodowej redukcji chromu, w miarę wzrostu gęstości prądu. Niezależnie od gęstości prądu wydzielają się takie same ilości zanieczyszczających metali (redukcja przy prądzie większym niż prąd graniczny), natomiast ilość wydzielanego chromu rośnie z gęstością prądu, ponieważ w tym przypadku nie osiąga się prądu granicznego. Nakłada się na to zwiększenie wydajności prądowej redukcji chromu, o czym już wcześniej wspomniano. W efekcie tego powłoka nałożona przy mniejszej gęstości prądu zawiera procentowo większą ilość metalu obcego. Zjawisko to jest dodatkowym

argumentem za nakładaniem powłok chromu w podwyższonej temperaturze i przy dużych gęstościach prądu.

Nie zaobserwowano szczególnej wrażliwości kąpeli na przypadkowe zanieczyszczenia organiczne, chociaż większość związków organicznych, dodawanych celowo w celu poprawy wyglądu powłok, powodowała ich ściemnienie, nawet przy małych stężeniach. Zanieczyszczenia organiczne usuwane były okresowo, filtrowaniem przez węgiel aktywny.

Niewielkie stężenie jonów niektórych metali ciężkich może korzystnie wpływać na wygląd powłok chromu, zapewne możliwe jest również korzystne oddziaływanie na inne własności fizyczne. W standardowych warunkach najlepiej jest jednak unikać wszelkich zanieczyszczeń, a zanieczyszczenia wprowadzane przypadkowo starannie usuwać. Przeprowadzone próby wykazały, że zanieczyszczenia metaliczne najdogodniej jest usuwać drogą elektrolizy, przy niskiej gęstości prądu katodowego. Jako katody czyszczące stosowano blachy stalowe. Przy usuwaniu miedzi gęstość katodowa prądu wynosiła 0,1-0,2 A/dm². Inne metale usuwano przy gęstości prądu 0,5-0,7 A/dm². W ten sposób można było całkowicie oczyścić kąpiele nawet w znacznym stopniu zabrudzone. Powłoki uzyskane po elektrolizie czyszczącej kąpeli, do której dodano 1000 ppm Cu²⁺, niczym nie różniły się od powłok otrzymywanych ze świeżej kąpeli, przygotowanej z czystych odczynników.

3.4. BADANIA DŁUGOTRWALEJ EKSPLOATACJI KĄPIELI

W trakcie badań stwierdzono, że wraz z czasem użytkowania kąpeli pogarsza się jakość uzyskiwanych powłok chromu. Ustalenie, iż jest to przede wszystkim związane z degradacją jonów mrówczanowych stanowiło przełom w opracowaniu skutecznej metody nakładania powłok chromowych. W literaturze brak wzmianek o występowaniu takiego problemu. Uzupełnianie stężenia mrówczanów okazało się dobrą metodą poprawiania wyglądu powłok chromowych, ale niezbędne było przeprowadzenie systematycznych, czasochłonnych badań, w celu opracowania sposobu regeneracji kąpeli i potwierdzenia możliwości jej długotrwałej eksploatacji, co jest podstawowym warunkiem zastosowań przemysłowych.

Ze względu na niemożliwość uzyskiwania grubych warstw chromu, powłoki nakładano przy stałym natężeniu prądu, w czasie nie dłuższym niż 3 godziny, po czym proces elektrolizy powtarzano, po wymianie blachy stosowanej w charakterze katody. Okresowo przeprowadzano kontrolną elektrolizę 20 minutową. Jakość powłok oceniano wizualnie. W poprawnie pracującej kąpeli jakość powłok uzyskiwanych w wyniku 20 minutowej elektrolizy była nieodmiennie dobra, dlatego krótkotrwałym nakładaniem powłoki galwanicznej posługiwano się przy ocenie stopnia wyeksploatowania kąpeli. Średnia grubość powłoki nakładanej w ciągu 20 minut wynosiła ~ 1,3 - 1,7 μm, co całkowicie wystarcza przy nakładaniu tzw. dekoracyjnych powłok chromu.

Długotrwała eksploatacja kąpeli doprowadzała do znaczącego spadku wydajności prądowej i do wydzielania bardzo ciemnych, wręcz czarnych warstw chromu. Jak już wspomniano, zjawisko to związane jest z obniżeniem się stężenia mrówczanów w pracującej kąpeli galwanicznej. Dodatek mrówczanów (50% ilości początkowej) zezwalał na ponowne uzyskiwanie dobrych powłok chromowych. Przeprowadzono ilościowe badania wiążące jakość powłok, stężenie mrówczanów i ładunek elektryczny przepływający przez kąpiel. Stwierdzono, że możliwe jest wprowadzenie powiązanie momentu pogorszenia wyglądu powłok z wielkością przepuszczonego ładunku, ale są to wartości raczej orientacyjne, ułatwiające jednak konserwację eksploatowanej kąpeli.

Prawdopodobną przyczyną zaniku mrówczanów w pracującej kąpeli galwanicznej jest ich anodowe utlenianie, zgodnie z reakcją:



Obliczony według tego równania ładunek konieczny do utlenienia mrówczanów jest znacznie mniejszy od ładunku, który rzeczywiście przepływa przez kąpiel galwaniczną, przed obserwowanym pogorszeniem powłok. Oznacza to, że utlenianie mrówczanów nie jest jedynym procesem anodowym. Główną reakcją anodową jest utlenianie chlorków do wolnego chloru, reagującego natychmiast z obecnymi w roztworze jonami amonowymi [1].

Niezbyt odtwarzalna ilość ładunku elektrycznego, powodującego pogorszenie jakości powłok, spowodowana jest z jednej strony przez subiektywizm wizualnej oceny wyglądu powłok, z drugiej strony przez zmienny udział utleniania mrówczanów w sumarycznych reakcjach anodowych. Stosunki ilościowe mogą być jeszcze bardziej komplikowane przez możliwość chemicznego utleniania mrówczanów gazowym chlorem.

Łatwość anodowego utleniania mrówczanów i chlorków umożliwia prawidłową pracę kąpeli, zapobiegając anodowemu utlenianiu jonów chromu (III). Pozornie kłopotliwe utlenianie mrówczanów wydaje się wyjątkowo korzystne, produktami reakcji anodowych są bowiem substancje całkowicie nieszkodliwe dla kąpeli, a także dla zdrowia zatrudnionych w galwanizerniach ludzi.

W trakcie chemicznego utleniania jonów amonowych następuje znaczne zakwaszenie kąpeli, któremu zapobiega się przez dodawanie roztworu amoniaku. Wzrost kwasowości kąpeli wywoływany jest powstawaniem jonów wodorowych, podczas utleniania jonów amonowych chlorem powstającym na anodzie, zgodnie z reakcją podaną w pierwszej części artykułu [1]. Dodatek amoniaku uzupełnia równocześnie jony amonowe, usuwane w wyniku reakcji z gazowym chlorem.

Omówione skrótowo badania prowadzono w ciągu kilku miesięcy, uzupełniając jedynie wydzielany z kąpeli chrom, zużywane mrówczany i korygując pH dodatkiem roztworu amoniaku. Co więcej, kąpiel odstawioną na sześć miesięcy można było ponownie użytkować, po przeprowadzeniu krótkiej elektrolizy oczyszczającej. Świadczy to o tym, że nowo opracowana kąpiel nadaje się już do sprawdzenia na skalę półtechniczną.

4. PODSUMOWANIE

Opracowano i zbadano kąpiel do galwanicznego chromowania, zawierającą związki chromu trójwartościowego. Jest to pierwszy krok w kierunku wyeliminowania z krajowych galwanizerni kąpeli z chromem sześciowartościowym, wyjątkowo niebezpiecznym dla zdrowia ludzi i środowiska. Oprócz chromu(III) nowo opracowana kąpiel zawiera jako czynnik kompleksujący mrówczany oraz szereg substancji pomocniczych, polepszających jakość powłok i zezwalających na długotrwałą pracę kąpeli.

Opracowaną kąpiel galwaniczną poddano długotrwałej eksploatacji. Stwierdzono, że wraz z czasem użytkowania pogarsza się jakość uzyskiwanych powłok chromu. Efekt ten powiązano z degradacją jonów mrówczanowych, wywołaną ich elektrodowym utlenianiem. Dodatek mrówczanów, w ilości kompensującej mrówczany utlenione na anodzie, poprawia jakość powłok chromowych.

Opracowana kąpiel umożliwia uzyskiwanie dobrych jakościowo powłok chromu o grubości do 2 μm . Taka grubość powłok jest wystarczająca przy najczęściej stosowanych pokryciach o charakterze dekoracyjnym, ale konieczne jest prowadzenie dalszych prac badawczych zmierzających do powiększenia grubości dobrych jakościowo powłok. W galwanizerniach powstaje bowiem czasami konieczność nałożenia powłok znacznie grubszych, na przykład w przypadku regenerowania zużytych narzędzi.

Autorzy pragną podziękować mgr Marcie Pawłowskiej za wykonanie zdjęć powierzchni powłok chromu.

Pracę wykonano w ramach Grantu 4 S401 156 04, finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Najdeker E.: Kąpiele do chromowania galwanicznego zawierające związkach chromu trójwartościowego. I. Przegląd literaturowy i badania wstępne. Materiały Elektroniczne 1997 nr 2
- [2] Dennis J.K., Such T.E.: Nickel and chromium plating butterworth Co Ltd, London 1972,325 s.
- [3] Benaben P.: Thick, hard electrodeposits from a trivalent chromium bath. Plating 76, 1989, 11, 60-63.
- [4] Patent niemiecki 31 02 585 C2, patent USA 4 612 091.
- [5] Patent brytyjski 1 333 714.
- [6] Patent USA 3 954 574, pat. brytyjski 1 455 841, patent austriacki 358 348
- [7] Patent brytyjski 2 124 656 A, patent niemiecki 33 26 982 A1.
- [8] Patent niemiecki 33 27 011 C2.

TRIVALENT CHROMIUM PLATING BATHS II. INVESTIGATION OF CHROMIUM - FORMATE SOLUTIONS

Summary

Trivalent chromium single cell galvanic bath based on formate complexes has been developed. The long run exploitation trials has been carried and the best plating conditions has been established. It was found that deposition of good quality chromium layers up to 2 μm thickness was possible. The sources of troubleshooting has been explained and adequate countermeasures have been worked out.