

Ing. Ladislav Obr, CSc
Atotech CZ, a.s.
Jablonec nad Nisou

Funkční chromování – Heef 25

Úvod

Počátky technologie chromování se datují do poloviny 19. století. V letech 1848 – 1849 se to poprvé podařilo Junot de Bussyemu a tak byl odstartován pomyslný „souboj“ vědců v oblasti vývoje galvanického vylučování chromu. Složení prvních chromovacích lázní se výrazně lišilo od stávajících a při dnešních znalostech se nám může zdát víc než prazvláštní a krkolomné. V roce 1856 Anton Geuther, německý elektrochemik, poprvé vyloučil povlaky chromu z vodných roztoků kyseliny chromové. Svou prací položil historické základy dnešního chromování. Na první komerční využití chromování muselo lidstvo čekat dalších více jak 60 let. První Finkův patent byl přihlášen v roce 1920 a tento rok lze považovat za začátek průmyslového využití chromování.

Přesto, že od tohoto okamžiku uplynulo bezmála 88 let, není mechanismus vylučování chromu zcela objasněn. Používaný oxid chromový se ve vodě rozpouští na kyselinu chromovou. Chromanové anionty nezůstávají v roztoku v této jednoduché formě a částečně přechází v polychromany. Z těchto roztoků se nedaří elektrochemicky přímo vyredukovat kovový chrom a k jeho vyloučení dochází až po přidávkách určitých typů látek - katalyzátorů. Tyto umožní a urychlí průběh vylučování chromu ale nespotebované zůstávají ve své původní formě v roztoku a znovu se zúčastní dalšího vylučování. Jejich spotřeba se prakticky omezuje pouze na výnos. Volba těchto katalyzátorů se ukázala být klíčovým momentem k dosažení vysoké kvality a výhodné ekonomiky v technologii funkčního chromování.

Rozdělení chromovacích lázní

- Pro dekorativní chromování
- Pro speciální chromování
- Pro funkční chromování

Dekorativní chromování

Dekorativní povlaky chromu mají obvykle tloušťku 0,2 – 0,5 μ a používají se pro ozdobně ochranné pokovení. Nejčastěji se aplikují v kombinaci s povlaky mědi a niklu. Pro zvýšení korozní odolnosti lze pak použít vícevrstvé niklové systémy. Pro zvýraznění dekorativnosti povlaku chromu, se jako niklový podklad používá např. saténový nikl.

Speciální chromování

Do této kategorie povlaků chromu zařazujeme např. černé chromování nebo duplexní chromování s využitím mléčných povlaků chromu a tvoří volnou spojnici mezi dekorativním a funkčním chromováním.

Funkční chromování

Jedná se o velmi širokou a rozšířenou oblast chromování, při které jsou vytvářeny tvrdé a otěruvzdorné povlaky chromu. Převážně jde o technické vrstvy tloušťky od několika μ do několika set μ a jejich vyloučení, na rozdíl od dekorativních povlaků, trvá i řadu hodin.

Jednotlivé složky chromovacích lázní

Nosnou a základní složkou chromovacích lázní je oxid chromový. U funkčního chromování se jeho koncentrace pohybuje v rozmezí 200 – 300 g/l. Optimální koncentrace je 250 g/l, neboť při této koncentraci je nejvyšší katodový proudový výtěžek. Snaha snížit výnos šestivalentního chromu do odpadních vod a pohybovat se v koncentracích oxidu chromového v rozmezí 150 – 200 g/l, si vynutila nové typy katalyzátorů, které však v provozní praxi neměly úspěch. Katalyzátory jsou velice důležitou složkou chromovacích lázní. Jejich správná volba a následně jejich koncentrace výrazně ovlivňuje chod a ekonomiku lázně. Bylo zjištěno, že primárním katalyzátorem jsou sírany, které se do lázně přidávají ve formě kyseliny sírové. Je paradoxní, že i znečištění používaného oxidu chromového sírany, vlastně působí katalyticky. Mimo sírany mají katalytický vliv jednoduché fluoridy a také komplexní soli obsahující fluoroboritanový nebo fluorokřemičitanový aniont. Přítomnost těchto látek v lázni sice zvýší katodický proudový výtěžek ale také výrazně zvýší agresivitu elektrolytu vůči základnímu materiálu. Dochází ke zvýšenému rozpouštění železa do chromovací lázně a tím postupně k jejímu znehodnocování. Navíc nárůstem znečištění lázně balastními kovy dochází ke zvyšování svorkového napětí a tím zvýšené spotřebě elektrické energie.

Nejnovějším trendem v oblasti vývoje katalyzátorů jsou organické sekundární katalyzátory. Jedná se především o alkyl sulfonované kyseliny a jejich deriváty. Jsou používány v kombinaci s primárním katalytickým účinkem síranů. Počátek jejich používání lze datovat ke konci 70-tých let minulého století. Jako první je do svých lázní použila firma M&T Chemicals a později také LPW. Jejich aplikace znamenala výrazný posun v technologii funkčního chromování. Došlo k dalšímu zvýšení katodového proudového výtěžku, možnosti použití teploty při chromování až na 80 °C, možnosti použití katodové proudové hustoty až 100 A/dm², aniž by došlo k napalování vylučované vrstvy chromu. Vůči základnímu materiálu, se na rozdíl fluoridových katalyzátorů, chová neagresivně. Chromovací elektrolyty obsahující organické katalyzátory tvoří v současné době absolutní špičku v technologii funkčního chromování.

Tabulka č. 1

Porovnání katodových proudových výtěžků u lázní pro funkční chromování

Typ funkční chromovací lázně	Katodický vý proudový výtěžek v %
Běžná síranová	10 – 13
Fluoridová	18 – 22
S organickým katalyzátorem	24 - 28

Nedílnou součástí chromovacích elektrolytů jsou chromité ionty. Při chromování se 10 – 30% z celkové dodané proudy spotřebuje na redukci šestivalentního chromu na kov. Jde o katodický proudový výtěžek, který v porovnání s jinými galvanickými lázněmi, je velice nízký. Další cca 30% proudy se spotřebuje na redukci šestivalentního chromu na třívalentní, který se již dále na kovový chrom neredukuje a zůstává rozpuštěn v elektrolytu. Zbytek dodané proudy se spotřebuje na vývoj vodíku. Důležité ale pro proces je, že třívalentní chrom v roztoku je zpětně na anodách a to cca s 30% účinností, opět oxidován na chrom šestivalentní. V elektrolytu se ustaví rovnováha mezi redukcí a oxidací při koncentraci okolo 5 g/l oxidu chromitého. Toto množství je považováno za optimální pro průběh chromování. Jeho nedostatek, či případně přebytek, působí negativně a značně snižuje tvorbu chromového povlaku ve stíněných místech, tj. v místech s nízkou proudovou hustotou. Při nasazování nového chromovacího elektrolytu je nutné si optimální koncentraci oxidu chromitého vytvořit. Jedním ze způsobů je přidávek redukční látky, např. kyseliny šťavelové (z přídatku 1,8 g se vytvoří 1 g oxidu chromitého). Druhý způsob je elektrochemický, kdy lázeň tzv. rozpracováváme, tj. provádíme elektrolýzu při nízké proudové hustotě (2 – 5 A/dm²), kovový chrom se za těchto podmínek nevyklučuje ale na katodě probíhá redukce šestivalentního chromu na třívalentní, který zůstává v roztoku.

Jak již bylo uvedeno, v průběhu chromování dochází ke značnému vývinu vodíku, který uniká z lázně do ovzduší. Současně sebou vynáší značné množství chromovací lázně ve formě kyselého a velmi agresivního aerosolu. Ke snížení úletu aerosolu jsou do lázně přidávány speciální tenzidy, které vytvoří na hladině lázně nízkou pěnu, kde se podstatná část aerosolu zachytí. Přídavek tenzidů výrazně sníží požadavky na množství odsávané vzdušiny nad lázní.

Nečistou složkou chromovacích lázní pro funkční chromování jsou balastní kovy, které se do lázně dostanou rozpouštěním základního materiálu chromovaných dílů. Jedná se především o železo a některé těžké kovy. Do bilance kovových nečistot se započítává i rozpuštěný třívalentní chrom. Pokud je v chromovací lázni současně prováděno i zdršňování před chromováním, výrazně narůstá obsah rozpuštěného balastního železa. Nárůst těchto nečistot způsobuje

snížení proudového výtěžku, snížení vodivosti lázně, zvýšení svorkového napětí a tím podstatné zvýšení spotřeby elektrického proudu, či-li nákladů. Za kritickou se považuje koncentrace balastů v rozmezí 17 – 20 g/l. Při této koncentraci lázeň prakticky přestává chromovat.

HEEF® 25

HEEF 25 je moderní proces funkčního chromování s obsahem pouze síranového a organického katalyzátoru s vysokým katodovým proudovým výtěžkem. Proces neobsahuje fluoridy. Úpravou koncentrace lázně a parametrů vylučování lze technologii aplikovat v různých oblastech použití :

- běžné funkční chromování,
- duplexní funkční chromování
- chromování hlubotiskových válců

Vícevrstvé chromování vede ke zvýšení korozní odolnosti. Proces nevyžaduje žádné zvláštní technologické požadavky a lze ho používat ve všech běžných zařízeních pro funkční chrom.

Přednosti procesu HEEF 25

- Vysoký katodový proudový výtěžek (23 – 28%). Dobu chromování lze při srovnání s běžnými síranovými lázněmi zkrátit o cca 50%.
- Úspora nákladů na elektrickou energii o cca 45% při srovnání s běžnými síranovými lázněmi.
- Leptací účinky vůči oceli jsou srovnatelné s konvenčními elektrolyty.
- Lázeň má dobrý rozptyl a rovnoměrné rozdělení kovu.
- Všechny komponenty lázně jsou kompletně rozpustné i při pokojové teplotě a tak je bez problémů možné provádět běžné čistící a regenerační procesy.
- Vyloučený chromový povlak je mikrotrhlinkový. V závislosti na použité technologii je počet mikrotrhlinek v rozmezí 300 – 800 na lineární centimetr.
- Vyloučený povlak je lesklý o tvrdosti cca 1 000 HV 0,1 (950 – 1 050 HV 0,1).
- Vyloučený povlak má vysokou odolnost proti opotřebení a ořezu.

Tabulka č. 2

Požadované hodnoty pro běžné funkční chromování procesem HEEF 25

Parametr	Nasazení	Pracovní oblast
Oxid chromový (CrO ₃)	cca 260 g/l	235 – 265 g/l
Oxid chromitý (Cr ₂ O ₃)		4 – 8 g/l
Kyselina sírová, ch.č. 1,84 g/cm ³	3,7 g/l (2,0 ml/l)	3,5 – 4,5 g/l (1,9 – 2,45 ml/l)
Chloridy (znečištění)		< 100 mg
Cizí kovy (Cu,Fe,atd.) bez Cr ₂ O ₃		< 10 g/l

Tabulka č. 3

Rychlost vylučování chromu a katodový proudový výtěžek procesem HEEF 25

(Údaje v tabulce jsou průměrné hodnoty a závisí na vzájemném působení všech parametrů lázně)

A/dm ²	μ/hod. při 60 °C	Proudový výtěžek v % při 60 °C
40	43	23,1
50	56	25,0
60	71	26,2
70	85	26,8
80	100	27,2
90	115	27,4
100	130	27,7

Tabulka č. 4

Porovnání lázně HEEF 25 s fluoridovou a konvenční síranovou chromovací lázní

	Fluoridová	Konvenční
Otěruvzdornost	+1	+1
Korozní odolnost	+1	+1
Znečistění balastními kovy	+2	+1
Napadání v nízkých proud. hustot.	+2	0
Rychlost vylučování	0	+2
Hladkost povrchu	0	+1
Lesk	0	+1
Manipulace s lázní	+1	0
Možnost opracování povlaku	0	-1
mikrotrhlky	0	+1

Legenda :

- +2 HEEF 25 je mnohem lepší
- +1 HEEF 25 je lepší
- 0 Stejně
- 1 HEEF 25 je horší
- 2 HEEF 25 je mnohem horší

Tabulka č. 5

Výpočet spotřeby proudu pro funkční chromování z Faradayova zákona

$$1 \text{ kg CrO}_3 = 1\,610 \text{ Ah (100\% katodový výtěžek)}$$

$$\frac{\text{kWh}}{\text{kg CrO}_3} = \frac{1\,610 \text{ Ah} \times \text{napětí na lázni (V)}}{1\,000 \times \text{účinnost zdroje pr.} \times \text{kat. proud. Výtěžek}}$$

Tabulka č. 6**Nejčastější závady lázní pro funkční chromování**

Závada	Předpokládaná příčina
Nevylučuje se povlak chromu	Nevhodný základní materiál Znečištěný povrch Přepletaný povrch s vyloučeným uhlíkem
Nepokovená místa	Nedostatečná předúprava
Nepokovená místa při nízkých proud. hustotách	Malá proudová hustota Špatná zabíhavost, vysoký obsah síranů Vysoká teplota Příliš drsný povrch
Nepokovené kraje	Vzájemné stínění dílů
Matné povlaky	Nízká teplota Přerušení proudu během chromování Vysoký obsah Cr^{3+} a Fe^{3+}
Hnědočervené povlaky	Nízký obsah síranů
Drsné povlaky	Nízký obsah oxidu chromového Vysoký obsah oxidu chromitého Nízký obsah síranů Mechanické nečistoty v lázni
Odlupování povlaku chromu, nízká přilnavost	Znečištěný povrch Nedostatečné zdrsnění povrchu Překalený základní materiál
Nízký katodový proudový výtěžek	Vysoký obsah síranů Vysoká koncentrace oxidu chromového Vzájemné stínění dílů při chromování
Vysoké svorkové napětí v lázni	Vysoký obsah oxidu chromitého Vysoké znečištění balastními kovy Povrch anod pokryt nevodivou vrstvou Špatný kontakt anod Malá anodová plocha

Použité reference :

- 1, G.A.Lausmann, Chromium Plating, Eugen G. Leuze Verlag, 2007.
- 2, F.Kristofory a kol., Elektrochemické povlakování, 3. díl, VŠB-TU Ostrava, 2005, 1.
- 3, Firemní podklady firmy Atotech CZ, a.s. Jablonec nad Nisou, 2007