Dekorativní chromovací lázně Atotech na bázi Cr(III)

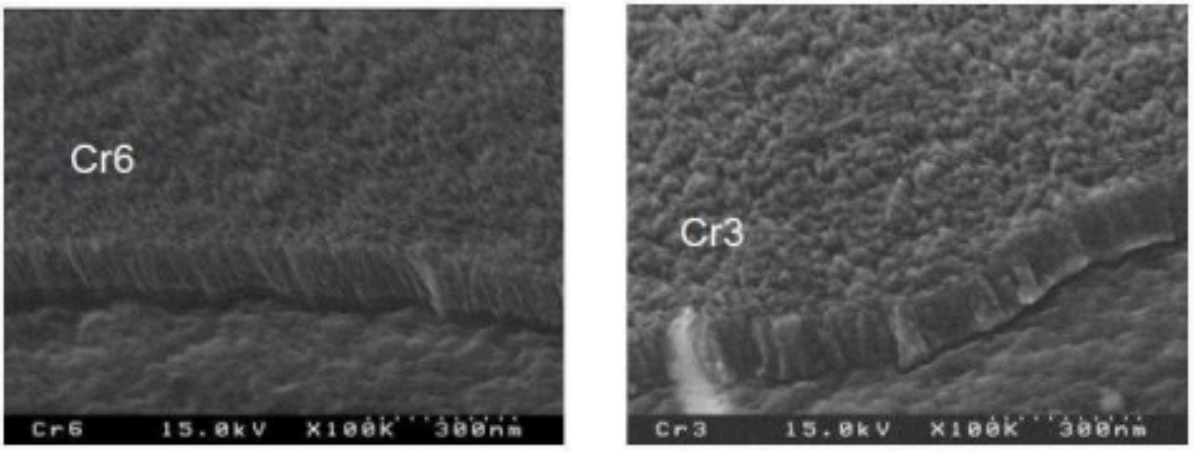
Ing. Štěpán Krtička, Atotech CZ, a.s.

Úvod

Technologie dekorativního chromování na bázi Cr(III) je známá již více než 30 let. Přesto až v posledních letech začala tato galvanická technologie nabývat na významu, a to jako alternativa chromování na bázi Cr(VI). Nabízí se otázka, proč nahrazovat právě šestivalentní chromovací lázeň, která patří mezi ty nejrobustnější a vyžaduje minimální úsilí, zejména co se týká její údržby. Odpověď je prozaická – oxid chromový má prokazatelné karcinogenní účinky. V blízké budoucnosti bude zakázáno používání oxidu chromového v galvanických provozech (evropská legislativa REACh). Prozatím se hovoří o září 2017. Zároveň probíhají jednání o tzv. autorizovaném používání oxidu chromového i po tomto datu. Výsledky těchto jednání bychom se měli dozvědět v průběhu roku 2016.
Jako ke každému jinému zákazu, lze i k tomuto přistoupit dvěma způsoby. Můžeme hořekovat nad nesmyslností rozhodnutí úředníků neznalých technických detailů a rezignovat. Anebo můžeme tento zákaz, tyto pomalu zavírané dveře, vzít jako příležitost a výzvu – a díky tomu otevřít dveře jiné.
Mezi priority společnosti Atotech patří i „udržitelnost." A právě proto volíme druhý ze zmíněných způsobů reakce.

Třívalentní chromovací lázně

Třívalentní chromovací lázně lze rozdělit do dvou skupin: lázně na bázi chloridů (chlorido-síranové lázně) a lázně bez obsahu chloridů (síranové lázně). K jejich vlastnostem se dostaneme později. Nicméně ať zvolíme první či druhou skupinu lázní, je nutné přiznat, že nedosáhneme stejného výsledku jako při chromování v lázni na bázi Cr(VI). Výsledná vrstva má odlišnou strukturu (viz. obr. 1) i chemické složení. Nelze tedy očekávat, že pouze vyměníme jeden typ lázně za jiný a získáme tak zdravotně nezávadnou technologii produkující naprosto stejné povlaky. V tomto případě se zázraky opravdu neději.



Obr. 1 Struktura povlaku vyloučeného pomocí lázně na bázi Cr(VI) a Cr(III)

Na druhou stranu poskytují chromovací lázně na bázi Cr(III) celou řadu výhod. Pro správnou orientaci v dostupných možnostech nyní zmíníme jednotlivé typy lázní, jejich specifika, výhody i nevýhody. Obecná výhoda nulové koncentrace oxidu chromového v lázni (tedy i bezpečnější pracovní prostředí galvanoven) je platná pro všechny typy těchto lázní.

TriChrome Plus

Jedná se o nejrozšířenější technologii chromování na bázi Cr(III). Máme již více než 350 aktivních uživatelů této lázně po celém světě, a to včetně provozů, kde pokovují plastové automobilové dílce pro exteriérové aplikace (tedy jedna z nejnáročnějších dekorativních aplikací vůbec). Jde o lázeň chloridovou. Hlavními výhodami jsou vysoká vylučovací rychlost (cca. 0,2 µm/min) – tím pádem i výrazně kratší doba chromování nutná pro dosažení

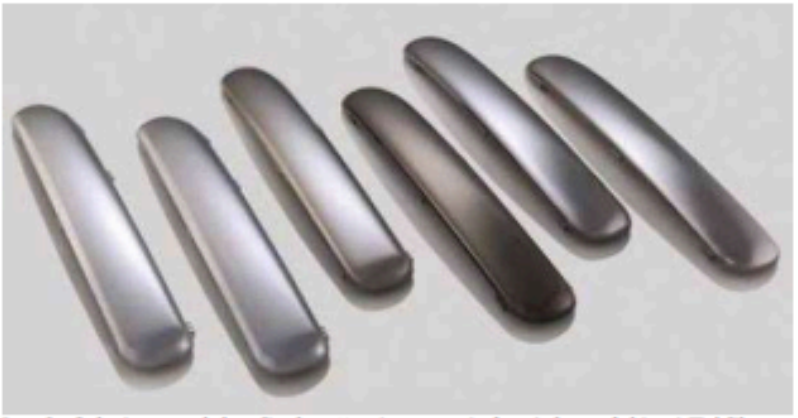
stejné tloušťky vrstvy, dále tolerance vůči vysokým proudovým hustotám (nedochází k napalování), nízká provozní teplota (cca. 30°C), použití grafitových anod, které jsou poměrně levné a doslova věčné (pokud nedojde k jejich mechanickému poškození) a tolerance vůči kontaminaci chloridy a sírany (lázeň samotná obsahuje vysoké koncentrace obou typů aniontů). Další výhodou je korozní odolnost povlaku vůči $CaCl_2$ (tzv. „Russian mud").

Hlavní nevýhodou je mírně tmavší odstín povlaku. Zatímco povlak vyloučený z lázně na bázi Cr(VI) má nádech do modra (přibl. chemické složení povlaku je 90% Cr a 10% O), povlak Trichrome Plus má nádech spíše do šeda (přibl. chemické složení povlaku je 80% Cr, 9% C, 6% O a 5% Fe). Další nevýhodou je obsah komplexotvorných látek v lázni, což komplikuje likvidaci odpadních vod. Na druhou stranu odpadává nutnost redukce Cr(VI). Jako poslední nevýhodu můžeme zmínit citlivost na kontaminaci cizími kovy, zejména Ni, Cu a Zn. Cizí kovy jsou škodlivé už při velmi nízkých koncentracích (řádově desítky mg/l). Nicméně existuje snadný postup odstranění těchto kovů pomocí iontoměniče s iontově selektivní pryskyřicí Trichrome Ion-Exchange Resin (viz. obr 2). Pryskyřici lze po nasycení cizími kovy zregenerovat a opětovně používat.

Obr. 2 Iontoměnič TCIX 25

TriChrome Smoke 2, Shadow, Graphite

Technické nároky a nové požadavky designérů, zejména v automobilovém průmyslu a u spotřební elektroniky, jsou velmi vysoké a dalo by se říci i nekonečné. Každá značka chce být unikátní, mít svůj vlastní styl, což se odráží i na pochromovaných dílcích. Tak došlo nakonec k tomu, že samotná nevýhoda technologie TriChrome Plus, tedy mírně tmavší odstín v porovnání s lázní na bázi Cr(VI), byla obrácena ve výhodu. Na základě lázně TriChrome Plus bylo vyvinuto několik nových lázní, které záměrně vytvářejí tmavší povlaky: TriChrome Smoke 2 – mírně tmavý odstín s teplým nádechem; TriChrome Shadow – tmavý modro-šedý odstín; TriChrome Graphite – velmi tmavý odstín s teplým nádechem. Rozdílnost odstínů je dobře patrná na obr. 3. Všechny tyto lázně jsou používány již několik let pro speciální aplikace v různých oblastech.



Obr. 3 Odstíny povlaku Cr dosažené pomocí různých typů lázní TriChrome.

TriChrome Ice

Tato lázeň patří do druhé skupiny – mezi lázně siranové (bez obsahu chloridů). Hlavní výhodou je největší vizuální shoda odstínu s povlakem vyloučeným z lázně na bázi Cr(VI). Odlišnost je jen nepatrná. Přibl. chemické složení povlaku je 83% Cr, 10% O, 6% C a 1% S. Tato lázeň má také výbornou hloubkovou účinnost. Na druhé straně stojí nevýhody v podobě vyšší provozní teploty (cca. 55°C), nutnosti použití anod s povlakem ze směsných oxidů (drahé a s omezenou životností) a nízká vylučovací rychlost, která je ještě nižší než u lázně na bázi Cr(VI).

I tato lázeň je citlivá na kontaminaci cizími kovy. K jejich odstranění lze použít stejné zařízení jako v případě lázně TriChrome Plus.

Závěr

V následujících letech můžeme očekávat velké změny na poli dekorativního chromování. Většina velkých firem z oblasti automobilového průmyslu, spotřební elektroniky, bílého zboží, sanitární techniky a výroby nábytku již pracuje na nových projektech chromování bez Cr(VI). Mnoho projektů je v běhu již několik let a postupně se přerodily do standardní sériové produkce. Jak tomu bývá vždy, některé firmy jsou aktivní a odvážné, jiné naopak sledují situaci z povzdálí a čekají, až se veškerá nejistota rozplyne.

V této souvislosti bych rád poděkoval všem českým galvanovnám, které se již rozhodly pro přechod na technologii TriChrome.

Možná právě Váš provoz může být další z nich.