

NATAŠA TRIŠOVIĆ  
LJILJANA GAJIĆ-KRSTAJIĆ  
TOMISLAV TRIŠOVIĆ

Stručni rad  
UDC:627.795.3:667.661.23'44.3=861

## Dobijanje razdelnog sloja u procesu dobijanja alata za brizganje i presovanje plastičnih masa postupkom elektroformiranja

*U ovom radu je optimizovana tehnika dobijanja razdelnog sloja u procesu dobijanja alata za oblikovanje plastičnih masa postupkom elektroformiranja. Cilj je bio da se dobije što tanji sloja koji najmanje utiče na tačnost reprodukovane kopije. Ispitane su dve tehnike dobijanja razdelnog sloja i to: hemijska pasivacija u 2% bihromatu i nanošenje koloidnog sloja u 5% rastvoru albumina u etanolu. Dobijeni su zadovoljavajući rezultati, jer su dobijene kopije sa tačnošću od oko 50 nm u odnosu na model na kome se obavlja taloženje.*

### UVOD

U radu je izučavano elektrolitičko taloženje debelih prevlaka nikla na pasiviranim elektrodama od nikla. Po stvaranju pasivnog filma na niklovanjnoj replici taložene su debele prevlake nikla iz sulfamatnog elektrolita. Formiranje međusloja na modelu je neophodno da bi se obezbedila slaba adhezija debele prevlake nikla koja se može lako i bez oštećenja ukloniti sa metalizovane replike. Posebno se vodilo računa o debljini međusloja, jer ukoliko je ovaj sloj nehomogen i tanak prevlaka ima veliku atheziju za repliku, a ukoliko je on velike debljine i porozan doći će do odvajanja taloga u toku taloženja nikla i oštećenja alatne školjke. Predmet istraživanja je bio i ispitivanje mogućnosti za poboljšanje preciznosti uzimanja negativna, odnosno pozitivna, što se direktno odražava na tačnost alata u odnosu na model. Do sada realizovani alati su imali ovu tačnost ispod 100 nm.

Danas je elektroformiranje široko rasprostranjen postupak za dobijanje raznih predmeta u raketnoj i avionskoj industriji, u industriji posuđa, gramofonskih ploča, u obradi plastičnih masa, keramike, gume itd. U industriji prerade plastičnih masa, gume i keramike koriste se uglavnom metalni alati, koji su veoma skupi posebno ako je

komplikovana geometrija predmeta koji se želi dobiti. Dobijeni alati se, po završenoj mašinskoj obradi, kale, eventualno nitriraju i poliraju. Kao takvi veoma su osetljivi na koroziju i abraziju koja nastaje u procesu brizganja, presovanja ili duvanja plastičnih masa. Granulati kao što je polivinil-hlorid su veoma korozivni zbog prisustva hlorovodonične kiseline. Korozija alata je veoma izražena posebno kada se granulati rastopi (temperatura do 180°C) i takav istiskuje, brizga ili presuje u metalni alat. Ukoliko se to dogodi, greške i oštećenja sa alata se prenose na dobijene predmete koji su tada niže klase kvaliteta ili se uopšte ne mogu koristiti. Takva oštećenja nastaju zbog: lokalnog pregrevanja plastike, korozije alata posebno u slučaju rada sa PVC-om, upotrebe reciklirane plastične mase koja sadrži nečistoće, upotrebe plastične mase sa neorganskim puniocima (CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>), usled kvara uređaja za izbacivanje predmeta, zbog loše pripremljene plastične mase, pa sve do ulaska metalnih delova (opiljci, navrtke) u sam alat.

Postupkom elektrohemijškog mašinstva se mogu dobiti jeftini alati za presovanje, brizganje i istiskivanje plastičnih masa kao i pečat-elektroda (negativ alata) za erozimate koji ih koriste za dobijanje alata. Pečat-elektroda se takođe može lako oštetiti usled korozije a prvenstveno zbog varničenja između pečata i alata. Okolnosti pri kojima dolazi do varničenja su: kavitacija u prostoru elektrolita, ključanje elektrolita u međuelektrodom prostoru, vibracije pečata, suviše vi-

Adresa autora: Nataša Trišović, Mašinski fakultet, Beograd, 27. marta 80, Ljiljana Gajić-Krstajić, Tomislav Trišović, ITN SANU, Beograd, Knez Mihailova 35

soke brzine napajanja elektrolitom, oštre projekcije na predmetu za obradu, krah sistema za filtraciju i prodiranje provodnih čestica u međuelektrodni prostor.

Zbog čestih oštećenja alata za brizganje, presovanje i duvanje plastičnih masa, gume i keramike kao i pečata za erozimate, postavlja se zahtev da se oni proizvode na jednostavan i jeftin način kakvo je elektroformiranje sa reprodukovanim modelom. Ovo je posebno važno ako se alat lako ošteti i ako se radi o proizvodnji malih serija. Takođe jedan od industrijskih zahteva je i jeftino i brzo dobijanje reproduovanog modela i njegova priprema za elektrohemijsko taloženje alatnog nikla.

Obično je osnovni model sa kog se uzimaju replike delo modelara ili umetnika (posebno kad se radi o robi široke potrošnje ili igračkama) i izrađen je od veoma raznorodnih materijala, a često su to i kompozitni materijali (smeša organskih i neorganskih materijala). Takvi materijali se uglavnom koriste zbog svojih dobrih svojstava, lako se oblikuju i obrađuju jednostavnim i priručnim alatima. Dobijeni modeli nisu pogodni za proces dobijanja alata iz dva razloga: a) zbog eventualnog oštećenja i b) zbog teškoća u samom procesu metalizacije (vakumske ili hemijske). Da bi se prevazišli ovi problemi, neophodno je da se model reprodukuje jednom ili više puta i da se na taj način očuva model original sa kog je moguće ponovno praviti odgovarajući broj model replika. Dobijeni modeli replike su uvek od istog materijala, što omogućuje da se standardizuje postupak pripreme površine i metalizacije čime se smanjuju istraživački i proizvodni troškovi za ovaj postupak proizvodnje alata i pečata za erozimate.

U prethodnom radu [1] razvijene su tri najvažnije operacije: uzimanje replike, dobijanje modela (kopija predmeta), formiranje razdelnih ravni i optimizacija kupatila za taloženje alatnog nikla. Konstruktivni problemi su potpuno rešeni. Ispitani su sastavi legura za livenje školjki i rashladnih zmija. U ovom radu je optimizovana tehnika dobijanja razdelnog sloja u cilju dobijanja što tanjeg sloja koji najmanje utiče na tačnost reprodukovane kopije.

#### POSTUPCI ZA DOBIJANJE RAZDELNOG SLOJA

Pri odvajanju originala od matrice veoma važnu ulogu ima razdelni sloj. Razdelni sloj se može

dobiti na nekoliko načina: hemijskom pasivacijom, anodnom pasivacijom i adsorpcijom koloida.

#### *Hemijska pasivacija*

Na ovaj način se dobijaju razdelni slojevi iz jodida srebra. Plastični model prekriven srebrom potapa se u razblažen jodidni rastvor sledećeg sastava [2,3]:

KI	50 g/L
I <sub>2</sub>	10 g/L
H <sub>2</sub> O	100 g/L
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	do 1 L

posle čega se obrazuje sloj AgI koji igra ulogu razdelnog sloja pri elektrohemskoj depoziciji metala.

U slučaju pobakrenih modela čija je površina ranije posrebrena hemijskim putem, model se potapa u rastvor srebrove soli (AgCl rastvoren u KCN). U tom slučaju se bakar rastvara i prelazi u rastvor, a srebro se taloži na njegovo mesto (cementacija srebra). Potom se posrebreni original ispira etanolom sa neznatnim sadržajem joda (0,01 g/L). Bakarna prevlaka se može se pasivirati i u vodenom rastvoru benzotriazola koncentracije 5g/L.

Ranije su se primenjivali i arsenidni, sulfidni i selenidni razdelni slojevi, ali oni nisu našli širu primenu u industrijskim razmerama.

Najjednostavniji postupak nanošenja razdelnog (oksidnog) sloja je hemijska pasivacija. Nanošenje oksidnog razdelnog sloja u rastvoru hromne kiseline ili kalijum-bihromata primenjuje se na modelima nikla, srebra, bakra i zlata. Po pravilu ti rastvori [4] sadrže 0,5-2,0 g/L kalijum-bihromata (temperatura 25°C, pH~4). Uniformnost i debljina oksidnog razdelnog sloja zavisi od koncentracije, temperature, pH vrednosti i vremena zadržavanja u rastvoru. Odsustvo uniformnosti razdelnog oksidnog sloja rezultuje zarastanjem školjke na model, a prevelika debljina dovodi do odvajanja školjke od modela pre isteka procesa elektrohemijskog taloženja. U slučajevima kada je osnova od nikla, primenjuje se katodno-anodna obrada površine. Pri katodnoj polarizaciji dolazi do procesa čišćenja površine, a pri anodnoj polarizaciji se nanosi oksidni razdelni sloj. Rastvori za katodno-anodnu

obradu su dati u Tabeli 1. Najbolje karakteristike je pokazao rastvor pod brojem IV.

Tabela 1 - Rastvori za katodno-anodnu obradu niklenih originala

Sastav	Rastvor I	Rastvor II	Rastvor III	Rastvor IV
	Koncentracija, g/L			
NaOH	30	7,5-15,0	3-12	30-40
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30	30-45	12-22	-
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-	15-30	8-18	-
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-	-	-	0,1-0,5
Temperatura, °C	40-45			
Katodna gustina struje, A/dm <sup>2</sup>	3-5	3-5	3-5	-
Anodna gustina struje, A/dm <sup>2</sup>	3-5	3-5	3-5	-
Katodno vreme obrade, min	0,5-1,0	0,5-1,0	0,5-1,0	3-5
Anodno vreme obrade, min	0,2-0,5	0,2-0,5	0,2-0,5	0,2-1,0

#### Adsorbovanje koloida na površini modela

Na ovaj način dobija se monomolekulski razdelni sloj, te je potrebno mnogo veće iskustvo kako bi sila adhezije bila dovoljna, što nije slučaj kada su u pitanju oksidni razdelni slojevi.

Za nanošenje razdelnog sloja primenjuje se albumin dobijen iz jaja, želatin i riblje tutkalo. Poslednji se nanosi pri razdvajanju nikla od nikla. Albumin može biti korišćen za sve kombinacije metalnih sistema. Uklanjanje razdelnog sloja (u slučaju adsorbovanih koloida) se može ostvariti potapanjem modela u bazni rastvor.

Izbor razdelnog sloja može uticati na tehnologiju elektrohemijskog taloženja. U slučaju primene koloidnih razdelnih slojeva ekranski delovi od gumenih prstenova mogu biti navučeni bez prethodnog zatezanja, tako da to može biti uzrok prevremenog odvajanja alatne školjke od modela.

Ako se primenjuje pasivacija površine modela sa rastvorom kalijum-bihromata, neophodno je nanošenje prvog sloja metala, a potom instalacija ekrana (gumenog prstena) na model. Sila adhezije na razdelnom sloju mora biti oko 150 kg/cm<sup>2</sup>.

#### Određivanje stabilnosti međusloja dobijenog hemijskim putem

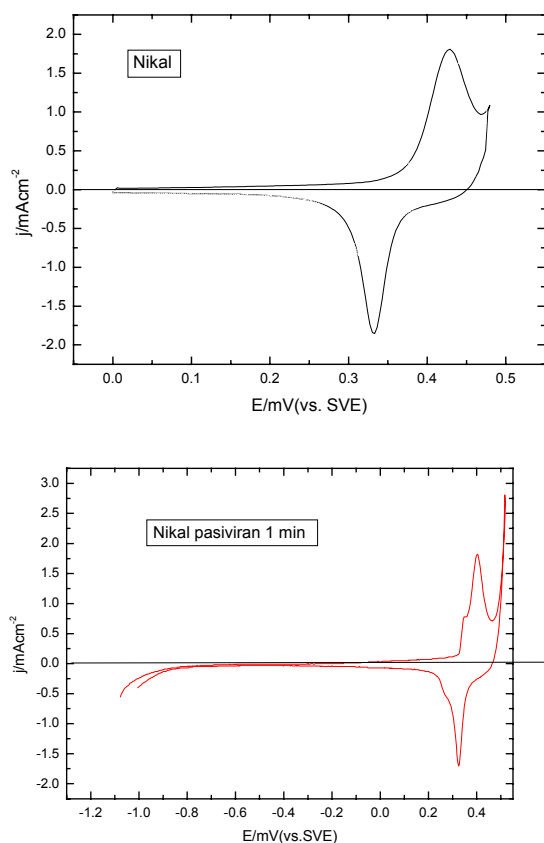
Da bi se ispitala stabilnost pasivnog filma oksida-hidroksida nikla na niklovanoj površini replike, korišćena je metoda ciklične voltametrije. Elektrode od čistog nikla površine 2 cm<sup>2</sup> su bile prethodno odmašćene. Radna elektroda bila je u obliku pravougaonika. Pomoćna elektroda bila je mrežica od platine. Kao referentna elektroda u

svim merenjima korišćena je zasićena kalomelska elektroda (ZKE).

U ćeliju je sipan sveže napravljen elektrolit kroz koji je u trajanju od 30 min prođivan azot. Radna elektroda je pre svakog eksperimenta polirana na filcu sa suspenzijom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i dobro ispirana destilovanom pa dejonizovanom vodom. Za vreme svih eksperimenata elektrolit je temperiran sa tačnošću od ±1°C.

Radna elektroda je polirana sve dok se ne dobije kao ogledalo sjajna površina, zatim je površina ispirana jakim mlazom destilovane vode. Ovako pripremljena elektroda od nikla je tretirana u rastvoru natrijum-bihromata (5g/L) u trajanju od 60 do 65 s, što se iskustveno pokazalo kao optimalno vreme stvaranja međusloja sa najboljim karakteristikama. Ukoliko je tretman elektode u natrijum-bihromatu bio duži, adhezija prevlake je bila loša i odvajala se po periferiji, a ako je tretman kraći od 60 s dolazilo je do trajnog zarastanja prevlake na katodu-model.

Na slici 1 prikazani su ciklični voltamogrami niklene elektrode koja je pasivirana 1 min u kalijum-bihromatu i niklene elektrode koja je samo polirana. Obe elektrode su pokazale veoma sličano ponašanje. Iz oblika voltamograma može se zaključiti da je međusloj na niklu veoma stabilan u širokoj oblasti potencijala (ne podleže redukciji i posle potencijala na kome počinje izdvajanje vodonika). Zahvaljujući takvom stabilnom ponašanju, moguće je elektrohemijski taložiti metalnu prevlaku, a da ne dođe do trajnog zarastanja na površinu katode.



Slika 1 - Voltamogram katode-modela od nikla tretiranog i netretiranog u natrijum-bihromatu

U slučaju adsorbovanja koloida na površini katode-modela, pripremani su 2% rastvor voska u ksilolu i 5% rastvor albumina u etanolu. U pomenute rastvore potapana je katoda-model, sušena na vazduhu i potom postavljena u kadu za taloženje alatnog nikla. Prethodno je površina katode-modela dobro odmašćena i osušena. Vreme zadržavanja u koloidnom rastvoru je bilo oko 30 s, mada ono nije uticalo na kvalitet i kvantitet formiranog filma.

## SUMMARY

### FORMATION OF THE SEPARATION LAYER IN THE PRODUCTION OF TOOLS BY ELECTROFORMING

*The procedure for the formation of the separation layer in the production of tools by electroforming is optimized. The goal was to make very thin layer in order to achieve high precision in reproducing of the model. Two techniques for preparation of the separation layer were investigated: chemical passivation in 2% bichromate solution and deposition of the colloid layer in 5% solution of albumin in ethanol. The precision of the copies obtained in this work was about 50 nm, what is considered to be acceptable.*

## ZAKLJUČAK

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da karakter površine igra znatnu ulogu u procesu dobijanja kvalitetnih i preciznih alata postupkom elektroformiranja. Ukoliko je međusloj na katodi dovoljno tanak, pa time i dovoljno provodan, moguće je reprodukovanje najfinijih detalja sa površine katode-modela.

Kod metala koji imaju prirodan oksid na svojoj površini (titan i aluminijum) nije potrebno stvarati razdelni međusloj, već je dovoljno samo mehaničko poliranje, a razdelni međusloj (oksidni film) se formira spontano na vazduhu.

U slučaju adsorbovanja koloida na površini modela nije bitno vreme zadržavanja u rastvoru, već koncentracija rastvorene supstance (vosak u ksilolu, albumin u alkoholu). Ukoliko je debljina razdelnog sloja na površini katode-modela mala (ispod par nm), adhezija metalnog taloga je znatno veća, pa je njeno skidanje sa površine otežano ili potpuno onemogućeno. Ako je debljina par desetina nm, doći će do stvaranja neravnomernog taloga i do nepotpunog prekrivanja cele površine katode čak i kad su debljine taloga reda veličine cm. Optimalna debljina organskog filma na površini katode-modela je par nm, jer se tada dobijaju talozi sa slabom adhezijom, bez unutrašnjih napona i sa dobrom pokrivenošću.

## LITERATURA:

- [1] Nataša Trišović, Tomislav Trišović, *Zaštita materijala*, **45** (2004) 185.
- [2] G. A. Sadakov, *Galvanoplastika*, Mašinstroenie, Moskva, 1987.
- [3] G. A. Sadakov, O. V. Semenčuk, Yu. A. Filimonov, *Teoriya galvanoplastiki*, Mašinstroenie, Moskva, 1979.
- [4] A. T. Khun, *Industrial electrochemical processes*, Elsevier, 1971.