

(11) Patento numeris: **3218**

(51) Int.Cl.⁵: **C23C 22/24,**
C23C 22/27

(21) Paraiškos numeris: **IP459**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 03 27**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 10 25**

(45) Patento paskelbimo data: **1995 04 25**

(72) Išradėjas:
Zita Kaikarienė, LT
Aldona Mačeikienė, LT
Romas Šarmaitis, LT

(73) Patento savininkas:
Chemijos institutas, A. Goštauto g. 9, 2600 Vilnius, LT

(74) Patentinis patikėtinis:
Raimonda Algimanta Skutele, 23, Architektų g. 45-69, 2049 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Cinko lydinio chromatavimo būdas

(57) Referatas:

Išradimo objektas yra chromatinių dangų ant metalo paviršiaus gavimo būdas, ypač ant cinko lydinio, iš rūgštaus chromatavimo tirpalo, kuriame yra šešiavalenčio chromo, sulfato, nitrato, chloro, silicio ir fluoro jonų ir organinė medžiaga iš dikarboninių rūgščių klasės, kurio temperatūra yra 30-50°C ir dengiama jame 10-30 s.

Gautos šiuo chromatavimo būdu dangos pasižymi geromis apsauginėmis savybėmis, t.y. termo- ir koroziniu atsparumu bei atsparumu ultravioletinių spindulių švitinimui.

Išradimo objektas yra chromatinių dangų ant metalo paviršiaus gavimo būdas, ypač ant cinko lydinio ir gali būti panaudotas mašinų, prietaisų, buitinės technikos ir kitų panašių technikos objektų gamyboje.

5

Šiuo metu mašinų bei įvairių prietaisų detalių gamyboje plačiai naudojami Zn, Al, Cu lydiniai gauti liejimo būdu (tipo (CAM 4-1 ir panašūs), todėl tapo aktualu pagerinti jų dekoratyvines bei apsaugines savybes eksploatacijos metu.

10

Žinomi cinko ir jo lydinių paviršiaus chromatavimo būdai negali būti be pakeitimų panaudoti anksčiau minėtų lydinių chromatinėms dangoms gauti dėl to, kad jų struktūra ir komponentų kiekis žymiai skiriasi nuo lydinių, gautų elektrocheminiu bei kitais būdais.

15

Iš buv. SU aut. liud. Nr. 762456 žinomas cinko lydinio (CAM 4-1) chromatavimo būdas iš tirpalo, kuriame yra 130 g/l chromo anhidrido, 40 g/l fluoro rūgšties, taip pat sieros, azoto, druskos ir acto rūgštys bei cinko, aliuminio ir vario jonų. Chromatavimo tirpalo temperatūra 60°C, dengimo trukmė 30 s. Tačiau šis chromatavimo būdas yra kenksmingas aplinkai, nes jame naudojamas tirpalas turi daug šešiavalenčio chromo ir fluoro jonų.

20

25

Gautos dangos palyginti neatsparios korozijai, druskos rūko kameroje pradeda koroduoti po 100-120 val.

30

Be to, chromatavimo metu nutirpsta 5-6 μ cinko lydinio.

35

Iš GB patento Nr. 2178065 A taip pat yra žinomas apsauginių chromatinių dangų gavimo būdas ant lydinių, nusodintų iš elektrolitų.

Dangos gaunamos dengiant dviem etapais: pirmiausia lydinio paviršius merkiamas į šarminį tirpalą, o po to į rūgštų tirpalą, kuriame yra šešiavalenčio chromo, fosfatų, silicio ir kitų jonų.

5

Šiuo būdu gautos dangos lakuojamos, nes neatsparios korozijai, druskos rūko kameroje pradeda koroduoti po 48 val.

10 Be to, yra žinomas konversinės apsauginės dangos gavimo būdas ant cinko arba jo lydinio paviršiaus iš rūgštaus chromatavimo tirpalo, kuriame yra 100 g/l chromo anhidrido, o taip pat trivalenčio chromo, fluoro, cirkonio, silicio ir fosfato jonų (DE pat. Nr. 3629382
15 Al).

Gautos dangos palyginti neatsparios korozijai, dėl to lakuojamos.

20 Artimiausias pagal techninę esmę ir gautus rezultatus yra chromatavimo būdas iš tirpalo, kuriame yra 100-150 g/l chromo anhidrido, 8-12 g/l sieros rūgšties ir 25-35 g/l azoto rūgšties. Chromatavimo tirpalo temperatūra 20-30°C, chromatavimo trukmė - 20 s (buv. SU standartas
25 9.305-84, p. 146).

Tačiau šiuo būdu gautos dangos nepakankamai atsparios korozijai, temperatūros ir ultravioletinių spindulių poveikiui.

30

Be to, chromatavimo metu nutirpsta palyginti daug cinko (5-6 μ).

Chromatuojuant šiuo būdu, sunaudojama daug šešiavalenčio chromo, dėl to šis procesas yra kenksmingas.
35

Išradimo tikslas yra pagerinti gautų chromatinių dangų apsaugos savybes eksploatacijos metu.

5 Šis tikslas pasiekiamas tuo, kad dengiamas paviršius merkiamas į rūgštų chromatavimo tirpalą, kuriame yra šešiavalenčio chromo jonų, sulfato, nitrato, silicio, fluoro, chloro jonų ir organinė medžiaga iš dikarboninių rūgščių ar jų druskų klasės.

10 Komponentų kiekis tirpale, g/l: Cr^{+6} - 10-25, F^- - 2-6, Si^{+4} - 0,5-1,5, Cl^- - 5-25, organinė medžiaga - 0,1-1.

F^- ir Si^{+4} jonų santykis su šešiavalenčiu chromu yra: $\text{F}^- : \text{Cr}^{+6} = 1 : (2-8)$, $\text{Si}^{+4} : \text{Cr}^{+6} = 1 : (3-10)$.
15 Chromatavimo tirpalo temperatūra 30-50°C, chromatuojama jame 10-30 s.

Šiame procese gali būti naudojami šie šešiavalentį chromą turintys junginiai: chromo anhidridas, natrio ir kalio bichromatas, taip pat šios dikarboninės rūgštys: oksalo, gintaro ir kt.
20

Chromatavimo tirpalas ruošiamas distiliuotame vandenyje, ištirpinant receptūroje nurodytus medžiagų kiekius.
25

Tirpalas pašildomas iki 30-50°C.

Detalės iš cinko lydinio po aktyvacijos merkiamos į chromatavimo tirpalą ir laikomos jame 10-30 s.
30

Išėmus iš tirpalo jos nuplaunamos vandeniu ir išdžiovinamos.

35 Priklausomai nuo chromatavimo tirpalo sudėties, temperatūros ir dengimo trukmės ant detalės paviršiaus susidaro vaivorykštinė ar bespalvė chromatinė danga.

Dangų savybės tiriamos praėjus 24 val. po dengimo.

5 Gautų dangų korozinis atsparumas nustatytas dviem metodais:

10 1) druskos rūko kameroje, pagal buv. TSRS standartą 9.308-85, kurioje detalės laikomos tol, kol pasirodo korozijos židiniai; 2) lašo metodu, pagal anglų standartą BS-5411. Šiuo atveju korozinis atsparumas įvertinamas minutėmis, t.y. laikas per kurį užlašinus ant chromatinės dangos 5% švino acetato tirpalą, susidaro juoda dėmė. Lašas užlašinamas 5-iose detalės taškuose.

15 Terminis atsparumas nustatytas išlaikius dangas 120°C temperatūroje 100 val.

20 Atsparumas ultravioletinių spindulių poveikiui nustatytas, 30 min. švitinant detales OKH-11 M markės lempa.

25 Nutirpusio cinko kiekis nustatytas iš svorio skirtumo, gauto pasvėrus detalę prieš ir po chromatavimo, kuris paskaičiuojamas į detalės svorio sumažėjimą mikronais.

Efektyvumo palyginamieji duomenys, pateikti lentelėje, yra 3 pavyzdžių aritmetiniai vidurkiai.

30 Siūlomo būdo efektyvumui įvertinti, pagaminti 4 tirpalai: pirmas iš jų yra kontrolinis, paruoštas pagal aukščiau aprašytą chromatavimo būdą (prototipas), o 2, 3, 4 tirpalai paruošti pagal siūlomo chromatavimo būdo receptūrą.

35 Iš lentelės duomenų matyti, kad chromatinės dangos, gautos šiuo būdu, pasižymi žymiai geresnėmis apsaugi-

nėmis savybėmis negu dangos, gautos iš žinomo (prototipo) tirpalo.

1 pavyzdys

5

Detalės iš cinko lydinio po aktyvacijos sieros rūgšties tirpale merkiamos į chromatavimo tirpalą, kuriame yra 16 g/l chromo anhidrido, 4 g/l sieros rūgšties, 6 g/l azoto rūgšties, 5 g/l druskos rūgšties, 0,5 g/l Si^{+4} jonų, 2 g/l F^- jonų ir 0,2 g/l oksalo rūgšties, kurio temperatūra 30°C ir chromatuojama jame 20 s. Po to detalės nuplaunamos vandeniu ir išdžiovinamos. Dangų savybės tiriamos po 24 val. Gautų dangų korozinis atsparumas druskos rūko kameroje 160 val. lašo metodu - 15 5 min. Po terminio apdirbimo ir po švitinimo ultravioletiniais spinduliais dangų korozinis atsparumas pakito nežymiai.

Cinko lydinio nutirpo 2,2 μ .

20

2 pavyzdys

Cinko lydinio detalės po aktyvacijos sieros rūgšties tirpale merkiamos į chromatavimo tirpalą, kuriame yra 16 g/l chromo anhidrido, 4 g/l sieros rūgšties, 6 g/l azoto rūgšties, 5 g/l druskos rūgšties, 0,8 g/l silicio jonų, 3 g/l fluoro ir 0,2 g/l ftalio rūgšties, kurio temperatūra 40°C ir chromatuojama jame 30 s. Nuplovus ir išdžiovinus detales, po 24 val. tiriamos jų savybės.

30

Gautų dangų korozinis atsparumas druskos rūko kameroje 180 val., o lašo metodu - 6 min. Dangų korozinis atsparumas po terminio apdirbimo ir po švitinimo ultravioletiniais spinduliais pasikeitė nežymiai.

35

Cinko lydinio nutirpsta 2,0 μ .

3 pavyzdys

5 Cinko lydinio detalės po aktyvacijos sieros rūgšties
tirpale merkiamos į chromatavimo tirpalą, kuriame yra
16 g/l chromo anhidrido, 4 g/l sieros rūgšties, 6 g/l
azoto rūgšties, 5 g/l druskos rūgšties, 0,9 g/l silicio
jonų, 5 g/l fluoro jonų ir 0,2 g/l gintaro rūgšties,
kurio temperatūra 50°C. Chromatavimo trukmė 20 s.
10 Detales nuplovus ir išdžiovinus ant paviršiaus
susidariusi vaivorykštinė danga tiriama po 24 val.

Tirpalų sudėtis, chromatavimo sąlygos ir palyginamieji efektyvumo duomenys	Medžiagų kiekis, g/l (prototipas)			
	1	2	3	4
Cheminis junginys, turintis šešiavalentį chromą (perskaičiavus į Cr^{6+})	65	8	8	8
Azoto rūgštis arba jos druskos (perskaičiavus į NO_3^-)	30	6	6	6
Sieros rūgštis arba jos druskos (perskaičiavus į SO_4^{2-})	10	4	4	4
Druskos rūgštis arba jos druskos (perskaičiavus į Cl^-)	-	5	5	5
Cheminis junginys, turintis silicio jonų (perskaičiavus į Si^{+4})	-	0,5	0,8	0,9
Cheminis junginys, turintis fluoro jonų (perskaičiavus į F^-)	-	2	3	5
Oksalo rūgštis	-	0,2	-	-
Ftalio rūgštis	-	-	0,2	-
Gintaro rūgštis	-	-	-	0,2
Chromatavimo sąlygos:				
Temperatūra, °C	30	30	40	50
Laikas, s	20	20	30	20
Palyginamieji efektyvumo rezultatai:				
1. Lydinio nutirpimas, μ	5	2,2	2,0	2,5
2. Korozinis atsparumas druskos rūko kameroje, val.				
a) išeiginių dangų	72	100	180	195

Tirpalų sudėtis, chromatavimo sąlygos ir palyginamieji efektyvumo duomenys	Medžiagų kiekis, g/l (prototipas)			
	1	2	3	4
b) dangų po švitinimo ultravioletiniais spinduliais	24	150	160	185
c) dangų po terminio apdirbimo	24	155	160	180
3. Korozinis atsparumas lašo metodu, min.				
a) išeiginių dangų	1	5	6	10
b) dangų po švitinimo ultravioletiniais spinduliais	0,5	4,5	4	8
c) dangų po terminio apdirbimo	0,5	4	4,8	8

Cinko lydinio nutirpsta 2,5 μ .

- 5 Gautų dangų korozinis atsparumas druskos rūko kameroje - 195 val., o lašo metodu - 10 min. Dangų korozinis atsparumas po švitinimo ultravioletiniais spinduliais ir po terminio apdirbimo beveik nepasikeitė (185 val. ir 8 min.).
- 10 Palyginti su žinomais moksle ir technikoje sprendimais, siūlomas chromatavimo būdas pasižymi šiomis savybėmis:
- gautos dangos pasižymi geromis apsauginėmis savybėmis, t.y. termo- ir koroziniu atsparumu,
 - 15 atsparumu ultravioletinių spindulių švitinimui, todėl pailgėja jų eksploatacijos laikas;
 - apsauginės dangų savybės gerai išsilaiko temperatūros intervale nuo 20 iki 120°C;
 - 20 - žymiai atpinga nutekamųjų vandenų neutralizacijos procesas, nes nedidelis šešiavalenčio chromo kiekis (10-20 g/l) chromatavimo tirpale sąlygoja jo mažą kiekį praplovimo vandenyje;
 - 25

- tirpalas yra mažiau kenksmingas negu iki šiol žinomas, nes turi nedidelį kiekį šešiavalenčio chromo. Tai labai svarbu ekologine prasme.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

Cinko lydinio chromatavimo būdas iš rūgštaus chroma-
 5 tavimo tirpalo, kuriame yra šešiavalenčio chromo jo-
 nu, sulfato ir nitrato jonų, b e s i s k i r i a n t i s
 tuo, kad dengiamą paviršių po aktyvacijos merkia į
 tirpalą, kuris papildomai turi: 5-25 g/l chloro jonų,
 0,5-1,5 g/l silicio jonų, 2-6 g/l fluoro jonų, kurių
 santykis su šešiavalenčiu chromu yra: $F^- : Cr^{+6} = 1 : (2-$
 10 $8) ir Si^{+4} : Cr^{+6} = 1 : (3-10) ir 0,1-1 g/l$ organinės
 medžiagos iš dikarboninių rūgščių arba jų druskų
 klasės, kurio temperatūra yra 30 - 50°C ir dengia jame
 10-30 s.