

(19)



(10) **LT 4110 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **4110**

(51) Int. Cl.⁶: **C25D 3/08**

(21) Paraiškos numeris: **95-043**

(22) Paraiškos padavimo data: **1995 04 24**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1996 11 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1997 02 25**

(72) Išradėjas:
Svetlana Survilienė, LT

(73) Patent 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:
Juodo chromo dangų elektronusodinimo būdas

(57) Referatas:

Juodo chromo dangų elektronusodinimo būdas ant plieno, nikelio ir jo lydinių paviršių gali būti panaudotas įvairiose pramonės srityse gaminių ar jų detalių apsaugai nuo korozijos ir išvaizdos (dekoratyvumo) pagerinimui.

Šiuo būdu dangos gaunamos iš elektrolito, kuriame yra chromo (VI) jonų, nitrato jonų, oksalo ir boro rūgšties arba jų druskų, kompleksinis junginys, turintis fluoro, kur pagal išradimą į elektrolitą papildomai deda neorganinį cinko junginį, ir dengia nuosekliai keičiant katodinės srovės impulsus intervalais 20-40 A/dm² ir 50-75 A/dm², kur katodinio impulso trukmė yra 0,5-2,0 min. su trumpomis pertraukomis (pauzėmis), o santykis tarp impulso trukmės ir pertraukų (pauzių) yra 3:1 - 6:1.

Išradimo objektas yra elektronusodinimo būdas, būtent blizgančių juodo chromo dangų elektronusodinimo būdas ant plieno, nikelio ir jo lydinių paviršių ir gali būti panaudotas ivairiose pramonės srityse gaminių ar jų detalių apsaugai nuo korozijos ir išvaizdos (dekoratyvumo) pagerinimui.

Yra žinomas būdas juodo chromo dangoms gauti, katodinės srovės keitimo būdu iš elektrolito, kuriame yra (g/l): CrO_3 - 250, Na_3AlFe - 0,2, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 50, Cr protektas - 3 (Andrejeva M.V., 2PCH, 1969, 42(14) 792-800 psl.).

Šiuo būdu per pirmąsias dvi minutes elektrolizę vykdo 25-50 A/dm² srovės tankiu, po to 5-15 A/dm² srovės tankiu iki tol, kol gaunamas reikalingas dangos storis. Chromavimo temperatūra 15 - 18 °C.

Tačiau šiuo būdu gauta danga yra palyginus minkšta ir lengvai nusitrina.

Yra žinomas juodo chromo dangų elektronusodinimo būdas, ant nikelio arba jo lydinių paviršių iš dviejų skirtingos sudėties chromavimo elektrolitų, vienas iš kurių, skiriamas juodo chromo dangų gavimui, o kitas plono (0,001-0,045 μm) blizgančio chromo sluoksniui gauti (Japonijos patentas Nr. 57-114694, kl. C25D 5/12, 1982).

Šis būdas yra sudėtingas technologiniu požiūriu.

Artimiausias techninis sprendimas pagal esmę, yra juodo chromo elektronusodinimo būdas, kur detales merkia į elektrolitą, kuriame yra chromo (VI) jonų, nitrato jonų ir

oksalo rūgšties arba jos druskų, kompleksinio boro junginio, turinčio boro-fluorido jonų (Anglijos patentas Nr. 1449446, kl. C25D 3/08, 1976).

Srovės tankis	10-16 A/dm ²
Dengimo temperatūra	20-28 °C
Dengimo laikas	6-10 min.

Siuo būdu gautos dangos nepakankamai atsparios susidėvėjimui ir korozijai, be to, nepasižymi pakankamomis dekoratyvinėmis savybėmis. Siuo būdu gaunamos stambiagrūdės pusiau blizgančios dangos, kurios lengvai išardomos adatos braukimu.

Sio išradimo uždavinys - sukurti juodo chromo dangų nusodinimo būdą iš elektrolito su mažu chromo kiekiu ir nedideliu kiekiu kitų kenksmingų medžiagų, kuris leistų gauti blizgančias atsparias susidėvėjimui apsaugines - dekoratyvines chromo dangas, turinčias pakankamą juodos spalvos sodrumą. Kita užduotis - padidinti dangos nusodinimo greitį, pagerinti elektrolito sklaidomąją galią, kad lengvai pasidengtų sudėtingesnės konfigūracijos (su giliais idubimais ir išlenkimais) detalės.

Išradimo esmė yra tame, kad detales iš plieno arba detales padengtas nikeliu arba jo lydiniais merkia į elektrolitą, kuriame yra chromo (VI) jonų, nitrato jonų, oksalo ir boro rūgšties arba jų druskų, kompleksinis fluoro junginys, neorganinis cinko junginys, ir dengia nuosekliai keičiant katodinės srovės impulsus intervalais 20-40 A/dm² ir 50-70 A/dm², kur katodinio impulso trukmė yra 0,5-2,0 min. su trumpomis pertraukomis (pauzėmis), o santykis tarp impulso trukmės ir pertraukų (pauzių) yra 3:1 - 6:1.

Elektrolizę vykdo pradedant mažesnio dydžio katodinės srovės impulsu, o po trumpos pauzės paduoda antrą katodini impulsą, kurio dydis 1,5 - 2,5 karto viršija pradinį.

Impulsų skaičius priklauso nuo reikiamo dangos storio. Turi

būti nuo 2 iki 6, bet visuomet - porinis.

Tokiu būdu gaunama danga susideda iš stipriai (tvirtai) sukibusių tarpusavyje ir su pagrindu skirtingos funkcinės paskirties dangos sluoksnių: apatinio, kuris užtikrina dangos adheziją ir viršutinio, kuris užtikrina dangos atsparumą susidėvėjimui.

Siuo būdu gautos dangos pasižymi geresnėmis apsauginėmis savybėmis, turi didesni atsparumą korozijai ir susidėvėjimui ir sodresnę juodą spalvą.

Pertrauka tarp atskirų katodinių impulsų elektrolizės metu reikalinga tam, kad išsilygintų dangos paviršius. Jos trukmė 10-20 s tai tas optimalus laikas per kurį išstirpsta nelygumai esantys dangos paviršiuje. Jei pertrauka >20 s - pradeda tirpti visas dangos paviršius.

Be to, pertraukos metu vyksta katodinės plėvelės, kuri mažina dangos nusodinimo greitį, išardymas, ir tokiu būdu greitis išlaikomas pastovus.

Elektrolizę vykdo iš elektrolito, kurio sudėtis (g/l):
CrO₃ - 150,0-250,0, NaNO₃ arba KNO₃ - 2-4, H₂C₂O₄ - 0,5-5,0,
H₃BO₃ - 0,5-1,0, Zn(BF₄)₂ - 0,5-0,7 arba K₂SiF₆ - 0,2-0,3,
ZnO - 1-20. Chromavimo temperatūra 7-30°C.

Chromavimo tirpalą ruošia distiliuotame vandenyje, išstirpinant receptūroje nurodytus medžiagų kiekius.

Detales dengtas nikeliu prieš chromavimą plauna vandeniui, patalpina į chromavimo vonią ir leidžia katodinę srovę nuo 20 iki 40 A/dm², po to srovę išjungia ir po trumpos pertraukos (10-20 s) vėl įjungia 0.5-2.0 min srovę nuo 50 iki 70 A/dm². Chromuotas detales plauna vandeniui ir džiovinama. Po 24 val. analizuoja dangų savybes.

Detales iš plieno prieš chromavimą nuvalo, nuriebalina ir po aktyvavimo chromuoja. Tik vietoje dviejų impulsų naudoja 4-6 impulsus.

Dangų korozinį atsparumą nustato druskos rūko kameroje (buv. TSRS standartas 9.308-85), kurioje detalės laikomos tol, kol pasirodo pirmieji korozijos židiniai.

Atsparumą susidėvėjimui nustato trindami dangas i milo paviršių.

Dangos sankabumą su pagrindu tikrina sulenkiant padengtas plokšteles 90° kampu.

Siūlomo būdo efektyvumui įvertinti pagaminti 8 tirpalai: vienas iš kurių yra kontrolinis, paruoštas pagal prototipą ir 7 pavyzdžiai pagal siūlomą būdą su skirtinga tirpalų koncentracija.

1 pavyzdys

Nikeliu padengtas detales merkia i tirpalą, kuriame yra (g/l):

CrO_3 - 150

KNO_3 - 2,0

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - 0,5

H_3BO_3 - 0,5

Na_2SiF_6 - 0,2

ZnO - 1,0

Temperatūra 7 °C

Katodinę srovę leidžia dviem impulsais: pirmas impulsas - 20 A/dm² (60 s), pertrauka 10 s; antras impulsas - 50 A/dm² (30 s). Po to detales plauna vandeniu ir džiovinama.

2 pavyzdys

Nikeliu padengtas detales merkia i tirpala kuriame yra (g/l):

CrO_3 - 200

KNO_3 - 2,5

$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - 1,5

K_3BO_3 - 0,5

$\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ - 0,5

ZnO - 5,0

Temperatūra 15 °C

Katodinę srovę leidžia dviem impulsais: pirmas impulsas - 25 A/dm² (60 s), po to pertrauka 10 s.; antras impulsas - 50 A/dm² (60 s). Padengtas detales plauna vandeniu ir džiovina.

3 pavyzdys

Nikeliu padengtas detales merkia i tirpala kuriame yra (g/l):

CrO_3 - 250

NaNO_3 - 4,0

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - 0,5

Na_3BO_3 - 1,0

$\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ - 0,7

ZnO - 10

Temperatūra 20 °C

Katodinę srovę leidžia dviem impulsais, esant trumpai pertraukai tarp jų: pirmas impulsas 30 A/dm² (60 s), pertrauka 15 s ir antras impulsas - 60 A/dm² (60 s). Po to detales plauna vandeniu ir džiovina.

4 pavyzdys

Nikeliu padengtas detales merkia i tirpala, kuriame yra (g/l):

CrO_3 - 200

NaNO_3 - 2,0

ZnC_2O_4 - 3,0

H_3BO_3 - 1,0

$\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ - 0,6

ZnO - 15,0

Temperatūra 25 °C

Katodine srove leidžia dviem impulsais, esant 10 s pertraukai tarp jų: pirmas impulsas - 35 A/dm² (40 s), antras impulsas - 70 A/dm² (60 s). Po to detales plauna vandeniu ir džiovinama.

5 pavyzdys

Nikeliu padengtas detales merkia i tirpala kuriame yra (g/l):

CrO_3 - 200

NaNO_3 - 3,0

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - 3,0

H_3BO_3 - 1,0

K_2SiF_6 - 0,3

ZnO - 20,0

Temperatūra 30 °C

Katodine srove leidžia dviem impulsais, esant 10 s pertraukai tarp jų: pirmas impulsas - 40 A/dm² (60 s), antras impulsas - 70 A/dm² (60 s). Toliau detales plauna vandeniu ir džiovinama.

6 pavyzdys

Detales iš plieno nuvalo, nuriebalina, praplauna vandeniu, aktyvuoja (apie 10 s), plauna vandeniu ir merkia i tirpala,

kuriame yra (g/l):

CrO_3 - 200

NaNO_3 - 2,0

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - 5,0

H_3BO_3 - 1,0

$\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ - 0,5

ZnO - 20,0

Temperatūra 20 °C

Katodinė srovė leidžia 6 impulsais esant 10 s pertraukai tarp impulsų: pirmas impulsas - 30 A/dm² (60 s), antras impulsas - 60 A/dm² (60 s), trečias impulsas - 30 A/dm² (60 s), ketvirtas impulsas - 60 A/dm² (60 s), penktas impulsas - 30 A/dm² (60 s), šeštas impulsas - 60 A/dm² (60 s). Po to detales plauna vandeniu ir džiovinama.

7 pavyzdys

Detales iš plieno paruošia kaip ir 6 pvz. ir merkia į tirpalą, kuriame yra (g/l):

CrO_3 - 200

NaNO_3 - 3,0

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - 3,0

H_3BO_3 - 1,0

$\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ - 0,5

ZnO - 10,0

Temperatūra 30 °C

Katodinė srovė leidžia 4 impulsais esant 20 s pertraukai tarp impulsų: pirmas impulsas - 40 A/dm² (120 s), antras impulsas - 70 A/dm² (120 s), trečias impulsas - 40 A/dm² (120 s), ketvirtas impulsas - 70 A/dm² (120 s). Po to detales plauna vandeniu ir džiovinama.

Kontrolinis pavyzdys

Nikeliu padengtas detales merkia i tirpala kuriame yra (g/l):

CrO_3 - 300

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - 20,0

H_3BO_3 - 45,0

BaCO_3 - 8,0

K_2SiF_6 - 0,3

Temperatūra 28 °C

Katodinę srovę 16 A/dm² leidžia 8 min. Toliau detales plauna vandeniui ir džiovinama.

Dangų savybes (1-7 pvz.) analizuoja po 24 val.

Palyginamieji duomenys pateikti lentelėje.

Iš lentelės matyti, kad juodo chromo dangos gautos siūlomai būdu pasižymi geresnėmis apsauginėmis savybėmis.

Siūlomas juodo chromavimo būdas, lyginant su žinomais sprendimais, padeda intensifikuoti gamybą (didesnis dangos nusėdimo greitis), sumažinti išlaidas energijai ir chemikalams (nereikalingi šildymo ar šaldymo agregatai, pailgėja padengtų dirbinių eksploatacijos laikas) ir sumažinti gamtos užteršimą, kadangi naudojamas žemesnės koncentracijos elektrolitas.

Be to, šis būdas pasižymi didesniu technologiškumu (gerai pasidengia sudėtingos konfigūracijos detalės visame temperatūros intervale nuo 7 iki 30°C).

Dangos ir elektro- lito savybės	Kontro- linis	Pavyzdžiai paruošti pagal siūlomą būdą						
		1	2	3	4	5	6	7
Dangos spalva	juoda su pilku atspalviu, blizganti pusiau blizganti	sodri juoda	sodri juoda	sodri juoda	sodri juoda	sodri juoda	sodri juoda	sodri juoda
Struktūra	stambia- grūdė	smulkia- grūdė	smulkia- grūdė	smulkia- grūdė	smulkia- grūdė	smulkia- grūdė	smulkia- grūdė	smulkia- grūdė
Atsparumas korozijai 3% NaCl, val.	90	260	260	300	320	312	180	160
Atsparumas dilimui, km	0,4	0,9	1,4	1,5	1,3	2	2	2
Nusėdimo greitis mmk/min	0,2	0,35	0,45	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6
Dangos kietumas, kgJ/mm²	120	240	480	520	600	520	560	560
Vizualinis dangos ivertinimas	Adata išardo dangą iki pagrindo	Nepastebėta adatos įbraukimų dangos paviršiuje						

ISRADIMO APIBRĖŽTIS

Juodo chromo dangų elektronusodinimo būdas, kur detales merkia į elektrolitą, kuriame yra chromo (VI) jonų, nitrato jonų, oksalo ir boro rūgšties arba jų druskų ir kompleksinis junginys, turintis fluoro, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad į elektrolitą papildomai įdeda neorganinių cinko junginių ir elektrolizę vykdo nuosekliai keičiant katodinės srovės impulsus intervalais 20-40 A/dm² ir 50-75 A/dm², kur katodinio impulso trukmė 0,5-2,0 min. su trumpomis pertraukomis (pauzėmis), o santykis tarp impulso trukmės ir pertraukų (pauzių) yra 3:1-6:1.