

(19)



(10)

LT 4224 B

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patento numeris: **4224**

(51) Int. Cl.⁶: **C23C 22/00**
C23C 22/24

(21) Paraiškos numeris: **95-136**

(22) Paraiškos padavimo data: **1995 12 29**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1997 07 25**

(45) Patento paskelbimo data: **1997 10 27**

(72) Išradėjas:

Vidmantas Dikinis, LT
Romas Šarmaitis, LT
Violeta Rėzaitė, LT
Irina Demčenko, LT
Aldona Martušienė, 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:

Juodų chromatinių plėvelių ant cinko paviršiaus gavimo būdas

(57) Referatas:

Juodų chromatinių plėvelių ant cinko paviršiaus gavimo būdas gali būti panaudotas įvairiose pramonės srityse gaminių ir jų detalių apsaugai nuo korozijos ir išvaizdos (dekoratyvumo) pagerinimui.

Šiuo būdu juodos chromatinės plėvelės gaunamos iš tirpalo, kuriame yra šešiavalenčio chromo, vario, sulfato ir organinio aktyvatoriaus jonų, kur pagal išradimą, papildomai įdeda ortofosfatų ir/arba kondensuotų fosfatų jonų ir detales tirpale išlaiko 15-50 sekundžių.

Išradimo objektas yra cinko chromatavimo būdas, būtent juodų chromatinių plėvelių ant cinko paviršiaus, ypačiai ant galvaninių cinko dangų, gavimo būdas ir gali būti panaudotas įvairiose pramonės srityse gaminių ar jų detalių apsaugai nuo korozijos ir išvaizdos (dekoratyvumo) pagerinimui.

Yra žinomas juodų chromatinių plėvelių ant cinko paviršiaus gavimo būdas (Buv. VDR patentas Nr.136979 C23F 7/26,1979), kai cinku padengtas detales merkia į tirpalą, turintį (g/dm^3): kalio chromo sulfato - 17.7, chromo trioksido - 30, natrio sulfato - 30, vario sulfato - 30, boro rūgšties - 5, polietilenglikolio (mol. masė 3000 - 5000) - 30, acto rūgšties (ledinės) - $100 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ ir azoto (konc.)- $4 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ arba druskos (konc.) - $8 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ rūgščių, po to ištraukia, nuplauna ir išdžiovina. Tirpalo $\text{pH}=1.2 - 3$, temperatūra $15-25^\circ\text{C}$, chromatavimo trukmė 1-3 min.

Tačiau chromatavimo trukmė 1-3 min yra per ilga, kad šį būdą būtų galima naudoti tipinėse automatinio režimo galvaninėse linijose, kur chromatavimo operacijos trukmė įprastai yra 15-60 s.

Yra žinomas juodų chromatinių plėvelių ant cinko paviršiaus gavimo būdas (Rumunijos patentas Nr. 94238, C23C 22/24, 1988), kai padengtas cinku detales merkia į tirpalą, turintį (g/dm^3): 3-95 šešiavalenčio chromo ir 0.005-75 metalų (Cu, Ag, Mo, Co, Fe) jonų, 15 - 175 acto rūgšties, 10 - 170 junginių, turinčių SO_4^{2-} jonų ir $1 - 40 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ stabilizatoriaus (skruzdžių ir acto rūgščių mišinys), po to ištraukia, nuplauna ir papildomai merkia į tirpalą, turintį $50 - 400 \text{ g/dm}^3$ tiokarbamido arba natrio tiosulfato, po to ištraukia, nuplauna ir išdžiovina. Chromatavimo tirpalo $\text{pH}=1.5-2.0$, temperatūra $18-28^\circ\text{C}$, chromatavimo trukmė 10 s - 3 min.; papildomo apdorojimo tirpalo temperatūra $18-28^\circ\text{C}$, apdorojimo trukmė 30 - 120 s.

Šis būdas yra sudėtingesnis technologiniu požiūriu, kadangi įsiveda papildoma operacija - apdorojimas tiokarbamido arba natrio tiosulfato tirpale.

Yra žinomas juodų chromatinių plėvelių ant cinko paviršiaus gavimo būdas (JAV patentas Nr. 4931317, BO5D3/02, 1990), kai padengtas cinku detales merkia į tirpalą, turintį (g/dm^3): 30 - 150 šešiavalenčio chromo, 20 - 100 trivalenčio chromo, 0.5 - 50 metalų (Fe, Co, Ni) jonų ir 5 - 20 organinio polimero, po to ištraukia ir iškaitina 5 s - 10 min 100 - 350 °C temperatūroje.

Šis būdas yra sudėtingas technologiniu požiūriu, kadangi reikalingas apdorojamų detalių iškaitinimas aukštoje temperatūroje, dėl ko padidėja energijos sąnaudos.

Artimiausias techninis sprendimas pagal esmę yra juodų chromatinių plėvelių ant cinko paviršiaus gavimo būdas (buv. TSRS a. l. Nr. 681114, C23F 7/26, 1979), kai cinku padengtas detales merkia į tirpalą, turintį (g/dm^3): 5.2 - 41.6 šešiavalenčio chromo, 1.5 - 16.2 vario, 3.2-24.5 sulfato ir organinių aktyvatorių (31-200 acetato ir 4.15 - 44.5 formiato) jonų, po to ištraukia, nuplauna ir išdžiovina. Tirpalo pH=1.9-3.2, temperatūra 15-32 °C, chromavimo trukmė 3-6 min.

Šiuo būdu gautos juodos chromatinės plėvelės yra nepakankamai atsparios trynimui ir labai jautrios plovimo ir džiovinimo operacijoms, ko pasekoje vandens susikaupimo vietose ant detalių džiovinimo metu atsiranda matinės pilkos ar žalsvos dėmės, pabloginančios detalių išvaizdą (dekoratyvumą) ir atsparumą korozijai. Be to, chromavimo trukmė 3-6 min. yra per ilga, kad šį būdą būtų galima naudoti tipinėse automatinio režimo galvaninėse linijose.

Išradimo esmė yra tame, kad cinku padengtas detales merkia į tirpalą, turintį šešiavalenčio chromo, vario, sulfato, organinio aktyvatoriaus, ortofosfatų ir/ar kondensuotų fosfatų jonų ir išlaiko tirpale 15-150 s.

Siūlomas būdas yra technologiškesnis, nes tolygios sodrios juodos spalvos, atsparios korozijai ir trynimui chromatinės plėvelės gaunamos nenaudojant papildomų operacijų. Be to, jos susiformuoja per palyginus trumpą laiką (15-60 s), todėl siūlomą būdą galima naudoti tipinėse automatinio režimo galvaninėse linijose ir nestandartiniuose įrengimuose.

Šis būdas, lyginant su žinomais techniniais sprendimais, padeda intensifikuoti juodų chromatinių plėvelių gavimo procesą (trumpesnis chromatavimo laikas, per kurį susiformuoja kokybiškos plėvelės), sumažinti energijos sąnaudas (žema džiovinimo temperatūra) ir pailginti padengtų dirbinių eksploatacijos laiką (geresnis atsparumas korozijai ir trynimui).

Detales chromatuoja tirpale, turinčiame (g/dm^3): 5.2 - 26 šešiavalenčio chromo, 3.2 - 15.9 vario, 4.8 - 24 sulfato, 0.06 - 5.9 organinio aktyvatoriaus, 1.0 - 9.5 ortofosfatų ir/ar kondensuotų fosfatų jonų. Chromatavimo tirpalo $\text{pH}=0.8 - 2.2$, temperatūra $15 - 30^\circ\text{C}$.

Chromatavimo tirpalą ruošia nudruskintame vandenyje, ištirpinant receptūroje nurodytus medžiagų kiekius. Tirpalo rūgštingumas, esant reikalui, koreguojamas natrio šarmu arba mineraline rūgštimi (sieros, ortofosforo arba druskos).

Šešiavalenčio chromo šaltiniu gali būti chromo trioksidas, amonio dichromatas ir chromatas, šarminių ir tirpūs žemės šarminių metalų dichromatai ir chromatai bei šių junginių mišiniai.

Vario jonų šaltiniu gali būti divalenčio vario mineralinių ir organinių rūgščių druskos, pvz., vario sulfatas, vario chloridas, vario fosfatas, vario acetatas ir pan.

Sulfato jonų šaltiniu gali būti sieros rūgštis, amonio, šarminių ir tirpūs žemės šarminių metalų, amonio, vario, nikelio, kobalto sulfatai bei šių junginių mišiniai.

Organinio aktyvatoriaus jonų šaltiniu gali būti acto rūgštis, amonio, šarminių ir tirpūs žemės šarminių metalų, vario, nikelio, kobalto acetatai bei šių junginių mišiniai.

Ortofosfato jonų šaltiniu gali būti ortofosforo rūgštis ir jos druskos, pvz.: amonio, šarminių ir tirpūs žemės šarminių metalų, vario, nikelio, kobalto fosfatai bei šių junginių mišiniai.

Kondensuotų fosfatų jonų šaltiniu gali būti tirpūs pirofosfatai, pvz., $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ir pan., polifosfatai, pvz., $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$, ir pan. ir metafosfatai, pvz., $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ir pan.

Cinku padengtas detales nuplauna šaltu vandeniu, merkia į pagal siūlomą būdą paruoštą tirpalą, kurio $\text{pH} = 0.8 - 2.2$ ir temperatūra $15 - 30^\circ\text{C}$, išlaiko tirpale $15 - 150$ s maišant tirpalą suslėgtu oru arba mechaniškai judinant apdorojamas detales, po to ištraukia, nuplauna šaltu vandeniu ir išdžiovina.

Juodų chromatinių plėvelių kokybę vertina praėjus 24 val. po jų gavimo pagal išvaizdą (dekoratyvumą), korozinį atsparumą ir atsparumą trynimui.

Plėvelių išvaizdą (dekoratyvumą) vertina vizualiai plika akimi dienos šviesoje trim parametrais:

spalva -	sodri juoda, juoda su atspalviu.
spalvos tolygumas -	tolygi, netolygi.
blizgesys -	blizganti, pusiau blizganti, matinė.

Plėvelių korozinį atsparumą vertina valandų skaičiumi iki cinko korozijos pradžios druskos rūko kameroje pagal buv. TSRS standartą GOST 9.308-85.

Plėvelių atsparumą trynimui vertina pagal tarptautinį standartą ISO 3613 braukiant baltu filtro popieriumi (spaudžiant normaliai) pirštu per tą pačią vietą 10 kartų:

- geras - jeigu ant filtro popieriaus ir plėvelės braukimo vietoje nėra jokių pėdsakų;
- patenkinamas - jeigu ant filtro popieriaus yra juodų plėvelės produktų, o ant plėvelės braukimo vietoje lieka trynimo pėdsakai;
- blogas - jeigu ant filtro popieriaus yra juodų plėvelės produktų, o braukimo vietoje plėvelė nusitrynusi iki cinko.

Siūlomo būdo efektyvumui įvertinti buvo paruošti 7 pavyzdžiai, iš kurių 1 ir 2 yra kontroliniai, 3 - 7 paruošti pagal siūlomą būdą su skirtinga tirpalo komponentų koncentracija ir skirtingais technologiniais režimais. Visais atvejais cinkavimui ir chromatavimui buvo panaudojamos vienodos sudėtingos konfigūracijos (baldų kilpa) detalės.

PAVYZDŽIAI

1 pavyzdys (kontrolinis)

Cinku padengtas detales nuplauna šaltu vandeniu ir merkia į tirpalą, kuriame yra (g/dm³):

CrO ₃	(perskaičiavus į Cr ⁶⁺)	- 20
CuSO ₄ ·5H ₂ O	(perskaičiavus į Cu ²⁺), tame tarpe SO ₄ ²⁻	- 7.6 - 11.5
CH ₃ COOH	(perskaičiavus į CH ₃ COO ⁻)	- 80
Skrudžių rūgštis	(perskaičiavus į HCOO ⁻)	- 20

Tirpalas maišomas suslėgtu oru, tirpalo pH=2.0 temperatūra 20 °C, chromatavimo trukmė 5 min. Po apdorojimo chromatavimo tirpale detales ištraukia, nuplauna šaltu vandeniu ir išdžiovina.

2 pavyzdys (kontrolinis)

Cinku padengtas detales nuplauna šaltu vandeniu ir merkia į tirpalą, kuriame yra (g/dm³):

CrO ₃	(perskaičiavus į Cr ⁶⁺)	-11
CuSO ₄ ·5H ₂ O	(perskaičiavus į Cu ²⁺),	- 8

	tame tarpe SO_4^{2-}	-12
Acto rūgštis	(perskaičiavus į CH_3COO^-)	- 2

Tirpalas maišomas suslėgtu oru, tirpalo pH=1.6, temperatūra 20 °C, chromatavimo trukmė 60 s. Po apdorojimo chromatavimo tirpale detales ištraukia, nuplauna šaltu vandeniu ir išdžiovina.

3 pavyzdys

Cinku padengtas detales nuplauna šaltu vandeniu ir merkia į tirpalą, kuriame yra (g/dm^3):

CrO_3	(perskaičiavus į Cr^{6+})	- 5.2
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(perskaičiavus į Cu^{2+})	- 3.2
Na_2SO_4	(perskaičiavus į SO_4)	- 4.8
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(perskaičiavus į CH_3COO^-)	- 5.9
H_3PO_4	(perskaičiavus į PO_4^{3-})	- 1

Tirpalas maišomas suslėgtu oru, tirpalo pH=0.8, temperatūra 30 °C, chromatavimo trukmė - 15 s. Po apdorojimo detales ištraukia, nuplauna šaltu vandeniu ir išdžiovina.

4 pavyzdys

Cinku padengtas detales nuplauna šaltu vandeniu ir merkia į tirpalą, kuriame yra (g/dm^3):

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	(perskaičiavus į Cr^{6+})	- 6
CrO_3	(perskaičiavus į Cr^{6+})	- 20
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(perskaičiavus į Cu^{2+})	- 7.9
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(perskaičiavus į Cu^{2+}), tame tarpe SO_4^{2-}	- 8 - 12
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	(perskaičiavus į SO_4^{2-})	- 12
CH_3COOH	(perskaičiavus į CH_3COO^-)	- 0.06
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	(perskaičiavus į PO_4^{3-})	- 6.5
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	(perskaičiavus į $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)	- 3

Detalės tirpale judinamos mechaniškai, tirpalo pH=2.2, temperatūra 15 °C, chromatavimo trukmė 150 s.

Po apdorojimo detales ištraukia, nuplauna šaltu vandeniu ir išdžiovina.

5 pavyzdys

Cinku padengtas detales nuplauna šaltu vandeniu ir merkia į tirpalą, kuriame yra (g/dm³):

CrO ₃	(perskaičiavus į Cr ⁶⁺)	- 20
CuSO ₄ · 5H ₂ O	(perskaičiavus į Cu ²⁺), tame tarpe SO ₄ ²⁻	- 8 -12.1
(NH ₄) ₂ SO ₄	(perskaičiavus į SO ₄ ²⁻)	- 2.3
CH ₃ COONa·3H ₂ O	(perskaičiavus į CH ₃ COO ⁻)	- 1
Na ₆ P ₄ O ₁₃	(perskaičiavus į P ₄ O ₁₃ ⁶⁺)	- 2.5

Detalės tirpale judinamos mechaniškai, tirpalo pH= 1.1 temperatūra 20 °C, chromatavimo trukmė 30 s.

Po apdorojimo detales ištraukia, nuplauna šaltu vandeniu ir išdžiovina.

6 pavyzdys

Cinku padengtas detales nuplauna šaltu vandeniu ir merkia į tirpalą, kuriame yra (g/dm³):

K ₂ CrO ₄	(perskaičiavus į Cr ⁶⁺)	- 5
Na ₂ Cr ₂ O ₇	(perskaičiavus į Cr ⁶⁺)	-10
CuSO ₄ ·5H ₂ O	(perskaičiavus į Cu ²⁺), tame tarpe SO ₄ ²⁻	-10 -15.1
Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	(perskaičiavus į Cu ²⁺) tame tarpe CH ₃ COO ⁻	- 3.2 - 3
H ₃ PO ₄	(perskaičiavus į PO ₄ ³⁻)	- 2.5
Na ₃ P ₃ O ₉	(perskaičiavus į P ₃ O ₉ ³⁻)	

Tirpalas maišomas suslėgtu oru, tirpalo pH=1.4, temperatūra 18 °C, chromatavimo trukmė 60 s.

Po apdorojimo detales ištraukia, nuplauna šaltu vandeniu ir išdžiovina.

7 pavyzdys

Cinku padengtas detales nuplauna šaltu vandeniu ir merkia į tirpalą, kuriame yra (g/dm³):

CrO ₃	(perskaičiavus į Cr ⁶⁺)	-8
CuSO ₄ ·5H ₂ O	(perskaičiavus į Cu ²⁺),	-11

	tame tarpe SO_4^{2-}	-16.6
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(perskaičiavus į CH_3COO^-)	-3
H_3PO_4	(perskaičiavus į PO_4^{3-})	-2
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(perskaičiavus į PO_4^{3-})	-2

Tirpalas maišomas suslėgtu oru, tirpalo pH=1.6 temperatūra 20 °C, chromatavimo trukmė 90 s.

Po apdorojimo detales ištraukia, nuplauna šaltu vandeniu ir išdžiovina.

Plėvelių kokybės palyginamieji duomenys pateikti lentelėje.

Kaip matyti iš duomenų, pateiktų lentelėje, pagal siūlomą būdą (3-7 pavyzdžiai) gautos chromatinės plėvelės pasižymi geresnėmis dekoratyviomis, apsauginėmis ir mechaninėmis savybėmis, lyginant su prototipu. Be to, blizgančios tolygios sodrios juodos spalvos, gero korozinio atsparumo (84-108 val. druskos rūko kameroje) ir pakankamai atsparios trynimui chromatinės plėvelės gaunamos jau per 15-60 s ir jų kokybė neblogėja, ilgėjant chromatavimo trukmei iki 150 s. Todėl šį būdą galima naudoti tipinėse galvaninėse linijose, kas praplečia jo panaudojimo galimybes.

Lentelė

Plėvelių kokybės rodikliai	Pavyzdys 1 (kontrolinis)	Pavyzdys 2 (kontrolinis)	Pavyzdys 3	Pavyzdys 4	Pavyzdys 5	Pavyzdys 6	Pavyzdys 7
Išvaizda (dekoratyvumas)							
spalva	juoda su žalsvu atspalviu	tamsiai žalia	sodri juoda	sodri juoda	sodri juoda	sodri juoda	sodri juoda
spalvos tolygumas	netolygi, pilkos- žalsvos dėmės vandens susikaupimo vietose džiovinimo metu)	netolygi visame paviršiuje	tolygi visame paviršiuje	tolygi visame paviršiuje	tolygi visame paviršiuje	tolygi visame paviršiuje	tolygi visame paviršiuje
blizgesys	blizganti ant iškilų vietų, matinė įdubimuose	matinė visame paviršiuje	blizganti visame paviršiuje	blizganti visame paviršiuje	blizganti visame paviršiuje	blizganti visame paviršiuje	blizganti visame paviršiuje
Korozinis atsparumas, val. iki Zn korozijos pradžios	72	30	84	96	108	108	96
Atsparumas trynimui	patenkinamas	blogas	geras	geras	geras	geras	geras

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

Juodų chromatinių plėvelių ant cinko paviršiaus gavimo būdas, kur cinku padengtas detales merkia į tirpalą, turintį šešiavalenčio chromo, vario, sulfato ir organinio aktyvatoriaus jonų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad į tirpalą papildomai įdeda ortofosfatų ir/ar kondensuotų fosfatų jonų ir detales tirpale išlaiko 15-150 s.