



(10) **LT 5481 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

- (11) Patent numeris: **5481** (51) Int. Cl. (2006): **C25D 3/56**
- (21) Paraiškos numeris: **2006 060**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2006 07 11**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2008 01 25**
- (45) Patent paskelbimo data: **2008 03 26**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
- (30) Prioritetas: —
- (72) Išradėjas:
Eimutis JUZELIŪNAS, LT
Svetlana LICHUŠINA, LT
- (73) Patent savininkas:
CHEMIJOS INSTITUTAS, Goštauto g. 9, LT-01108 Vilnius, LT
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Liudmila GERASIMOVICH, IĮ „Liudmila Gerasimovič, Patentinis patikėtinis”,
Vingrių g. 13-42, LT-01141 Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
Šarminis cinko-kobalto lydinio dangų nusodinimo elektrolitas

- (57) Referatas:

Išradimas priklauso chemijos pramonei. Išradime siūlomas elektrolitas, leidžiantis lengvai nusodinti ant laidaus pagrindo cinko-kobalto lydinio dangas, kurių sudėtyje, priklausomai nuo elektrolito sudėties ir srovės tankio, Co kiekis dangoje gali siekti 3 - 80 masės %. Keičiant Co kiekį dangoje, galima gauti tokios sudėties dangas, kurios pasižymi ypač geru koroziniu atsparumu ir kurių nereikia chromatuoti.

Išradime siūlomo elektrolito optimali sudėtis, g/l:

Cinko oksidas (ZnO)	8-10
Kobalto sulfatas ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	1-20
Natrio hidroksidas (NaOH)	100-120
Aminoetiletanolaminas ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$)	10-40
Vanduo	iki 1 l.
Elektrolito pH >13.	

- 5 Išradimas priklauso chemijos pramonės sričiai, būtent, elektrolitiniam metalų dangų nusodinimui, konkrečiau priskirtinas prie elektrolitų, skirtų cinko-kobalto lydinio dangoms gauti.

10 Cinko-kobalto elektrolitiniai lydiniai pasižymi geresniu koroziniu atsparumu, palyginus su cinko dangomis. Dėl gero fizikocheminių savybių derinio šios dangos daugiausiai naudojamos:

- a) automobilių gamybos pramonėje;
- b) aviacijos pramonėje, kur pagrindinis uždavinys yra pakeisti uždraustas naudoti nuodingas kadmio dangas.

15 Cinko-kobalto dangoms gauti naudojami tiek šarminiai, tiek ir rūgštiniai elektrolitai. Abu atitinkami procesai turi savų privalumų ir trūkumų, pvz., rūgštiniuose tirpaluose katodinio proceso našumai dideli, bet išbarstomoji jėga nepakankamai gera. Šarminiuose elektrolituose katodinė išeiga mažesnė, tačiau šie procesai pasižymi labai gera išbarstomąja galia. Todėl aktualus yra naujų elektrolitų cinko-kobalto dangoms gauti sukūrimas.

20

Literatūroje yra duomenų, kad nedideli kobalto kiekiai (iki 1%) kobalto-cinko lydinyje padidina dangos korozinį atsparumą keletą kartų, tačiau toks efektas pasiekiamas tik po dangų chromatavimo. Nechromatuotų žinomų cinko-kobalto (<1% Co) dangų korozinis atsparumas yra toks pat kaip ir cinko dangų korozinis atsparumas.

25

Yra labai nedaug duomenų apie cinko-kobalto dangų su didesniu kobalto kiekiu nusodinimą. Tai gali būti sąlygojama ne vien proceso ekonominiais aspektais, bet ir tuo, kad yra pakankamai sunku nusodinti didesnę kobalto kiekį. Tačiau pastaruoju metu yra stebimas susidomėjimas dangomis su didesniu kobalto kiekiu, nes gaunamos dangos pasižymi geresnėmis fiziko-cheminėmis savybėmis lyginant su cinko dangomis, pvz., didesniu kietumu, geresnėmis litavimosi savybėmis ir kt. Be to, lydinys, kurio sudėtyje yra 9-11% kobalto, pagal savo antikoroazines savybes jūros sąlygomis prilygsta kadmio dangoms.

30

Cianidų neturintys cinko-kobalto dangų gavimo šarminiai elektrolitai savo sudėtyje paprastai turi cinko junginio, kobalto junginio, šarminio metalo hidroksido ir gali turėti atitinkamų priedų. Nesant stabilizuojančio agento šarminiuose tirpaluose susidaro kobalto oksidų/hidroksidų nuosėdos, todėl Co^{2+} stabilizuoti šarminėmis sąlygomis reikalingas kompleksodaros agentas.

5

JAV patente US 4299671 aprašytas silpnai šarminis (pH 6,0-9,0) elektrolitas kobalto-cinko lydinio nusodinimui, iš kurio gautų dangų išvaizda analogiška įprastoms chromo dangoms. Elektrolito sudėtyje yra 1-12 g/l kobalto jonų, 0,75-9 g/l cinko jonų, o kompleksodaros agentas pasirinktas iš grupės, susidedančios iš citrinų rūgšties, gliukono rūgšties, alfa-gliukoheptono rūgšties, vyno rūgšties arba jų druskų ir jų mišinių.

10

Yra žinoma eilė Japonijos patentų, kur šarminiuose (pH>13) cinko-kobalto elektrolituose naudojamais kompleksodaros agentais dažnai nurodomos sudėtinės kompozicijos, pavyzdžiui, karbamidas ar tiokarbamidas ir dialkilaminoalkilaminas kartu su dichloralkilo eteriu ir epihalohidrinu [JP 2001214293]; karbamidas ar tiokarbamidas, dialkilaminoetilaminas ir/arba dialkilaminopropilaminas kartu su tirpiu reaktyviu dichloralkilo eteriu [JP 2001226793] ir kt. Šarminiai cinko lydinių, įskaitant ir cinko-kobalto lydinius, nusodinimo elektrolitai kartais turi specialios struktūros polimerų [JP 11193487, JP 11193488, US 5435898, EP 1114206].

15

Apie N-(2-aminoetil)-etanolamino (aminoetiletanolamino) panaudojimą kaip blizgodaros, kurios kiekis elektrolite yra nedidelis, palyginus su žymiais kiekiais kitų kompleksodaros agentų (pvz., gliukonatų arba gliukoheptonatų jonų), yra paminėta JAV patente US 4428803 kobalto-alavo dangoms gauti iš silpnai šarminio elektrolito (pH 6,0-9,0). Šiame šaltinyje yra užsiminta, kad cinko-kobalto dangoms gauti gali būti panaudotas analogiškas elektrolitas, tačiau, apsaugant dangą nuo išblukimo padidintų temperatūrų poveikyje ir suteikiant atsparumą pirštų atspaudų žymėms, yra pageidautina po to atlikti pasyvavimą. Be to, iš aukščiau paminėto elektrolito nusodinamos dangos prie labai nedidelių srovės tankių ir proceso našumai yra labai maži.

25

Yra aprašytas šarminis cinko-kobalto lydinio nusodinimo elektrolitas [Electrodeposition of Zinc-Cobalt Alloy From Cyanide-Free Alkaline Plating Bath, Plating and Surface Finishing, October 1997, p. 53-56], pasižymintis nedidelėmis kobalto koncentracijomis, optimaliai 0,5 - 1 g/l Co tirpale. Nurodoma, kad minėtame elektrolite buvo bandoma kompleksodaros agentu, tarp kitų, panaudoti ir dietanolaminą, tačiau teko naudoti papildomą chromatavimą. Be to, didesnis nei 5% kobalto kiekis gautose dangose nurodomas kaip nepageidautinas.

30

Europos patente EP 0677598 yra aprašytas šarminis cinko-kobalto dangų nusodinimo elektrolitas, turintis cinko junginį, kobalto junginį, šarminio metalo hidroksido ir alkilenamino reakcijos su alkileno oksidu produktą, kuris veikia kaip kompleksodaros agentas. Sprendžiant iš aprašyme pateiktų pavyzdžių, cinko ir kobalto junginių koncentracijų santykis šiame elektrolite sudarė 8-10 g/l Zn junginio su 0,05-10 g/l Co junginio [t.y. apie 1: 0,005-1], įvairių alkilenamino reakcijos su alkileno oksidu produktų kiekiui esant 0,2-100 g/l. Srovės tankio intervale 0,1-10 A/dm², 15-35°C temperatūroje gautų dangų kobalto kiekis lydinyje sudarė 0,05-20 %. Tačiau gero korozinio atsparumo ir tinkamų kitų fizikocheminių savybių užtikrinimui, gautos Zn-Co lydinio dangos toliau buvo visais atvejais chromatuojamos.

10

Išradimo tikslas - pagaminti elektrolitą, iš kurio galima lengvai nusodinti ant laidaus pagrindo kokybiškas cinko-kobalto lydinio dangas, kurių sudėtyje, priklausomai nuo elektrolito sudėties ir srovės tankio, Co kiekis dangoje siektų nuo 3 iki 80 masės %.

Keičiant kobalto kiekį dangoje galima gauti tokios sudėties dangas, kurios pasižymi ypač geru koroziniu atsparumu ir kurių nereikia chromatuoti.

Išradimo esmė yra ta, kad cinko-kobalto lydinio dangų nusodinimo elektrolite kompleksodaros agentu naudojamas aminoetiletanolaminas, esant tokiai elektrolito komponentų sudėčiai, g/l:

	Cinko jonų šaltinis	6-8
20	Kobalto jonų šaltinis	0,2-4,2
	Natrio (arba kalio) hidroksidas	80-120
	Aminoetiletanolaminas (H ₂ N(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₂ OH)	10-40;
	Vanduo	iki 1 litro.

25 Tinkamiausias cinko-kobalto lydinio dangų nusodinimo elektrolitas pagal šį išradimą yra tokios sudėties (g/l):

	Cinko oksidas (ZnO)	8-10;
	Kobalto sulfatas (CoSO ₄ · 7H ₂ O)	1-20;
	Natrio hidroksidas (NaOH)	100-120;
30	Aminoetiletanolaminas (H ₂ N(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₂ OH)	10-40;
	Vanduo	iki 1 litro.

Optimalus cinko junginio, kobalto junginio ir aminoetiletanolamino koncentracijų santykis siūlomame elektrolite yra apie 1:1-2:2-4, atitinkamai.

Išradimo esmė iliustruojama toliau pateikiamais išradimo įgyvendinimo pavyzdžiais, kuriais išradimo apimtis neapsiriboja.

5 1 Pavyzdys. Zn-Co lydinio dangų nusodinimo elektrolito paruošimas.

Pradiniam natrio cinkato tirpalui pagaminti ištirpina 100 g NaOH 200 ml distiliuoto vandens ir pakaitina. Karštame NaOH (natrio hidroksido) tirpale ištirpina 10 g ZnO (cinko oksido). 400 ml distiliuoto vandens ištirpina 20 g aminoetiletanolamino (toliau AEEA).

100 ml distiliuoto vandens ištirpina 10 g kobalto sulfato $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ir gautą tirpalą sumaišo su aminoetiletanolamino tirpalu.

Taip gautą kobalto komplekso tirpalą lėtai maišant supila į ankščiau paruoštą natrio cinkato tirpalą. Gautą tirpalą praskiedžiamas distiliuotu vandeniu iki 1 l. Elektrolitas yra stipriai šarminis ($\text{pH} > 13$). Elektrolitas laikant yra stabilus, nepraranda savybių iki 2 metų.

Didėjant kobalto kiekiui tirpale, elektrolitas keičia spalvą nuo šviesiai vyšninės spalvos iki 15 tamsiai vyšninės.

2-10 pavyzdžiai. Zn-Co dangų elektrolitai ir kobalto kiekiai dangoje.

Pagal 1 pavyzdžio aprašymą pagaminti keli elektrolitai, kurių sudėtys nurodytos 1-2 lentelėse.

20 1 lentelė. Zn-Co dangų nusodinimui tinkamų elektrolitų sudėtys (kompleksodaros agentu naudojant aminoetiletanolaminą)

Elektrolito sudėtis	Pavyzdžio (elektrolito) Nr.				
	2	3	4	5	6
Cinko junginys, g/l	ZnO, 10	ZnSO ₄ , 20	ZnSO ₄ , 18	ZnCl ₂ , 15	ZnO, 10
Kobalto junginys, g/l	CoCl ₂ , 1	CoSO ₄ ·7H ₂ O, 10	CoCl ₂ , 8	CoSO ₄ ·7H ₂ O, 4	CoSO ₄ ·7H ₂ O, 1
Šarminio metalo hidroksidas, g/l	NaOH, 100	KOH, 120	NaOH, 120	NaOH, 100	NaOH, 80
AEEA, g/l	5	20	20	10	10

2 lentelėje nurodyti kobalto kiekiai dangoje, nustatyti rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos metodu.

2 lentelė. Elektrolitai, toliau naudoti Zn-Co dangų nusodinimui ir Co kiekiai dangose

Elektrolito sudėtis	Pavyzdžio (elektrolito) Nr.			
	7	8	9	10
Cinko oksidas, g/l	8	10	10	10
Natrio hidroksidas, g/l	100	100	100	120
Kobalto sulfatas, g/l	1	4	10	20
AEEA, g/l	10	10	20	40
Co, masės % dangoje	5-30	15-89	31-85	20-80

5 Zn-Co elektrolitas pagal išradimą leidžia gauti kokybiškas dangas, naudojant tiek galvanostatinį, tiek impulsinį metodą. Elektrolizė buvo atliekama panaudojant 7-10 elektrolitus galvanostatinio ir impulsinio metodais. Pastovios srovės tankis buvo keičiamas intervale 1-60 mA/cm². Impulsinės srovės parametrai buvo keičiami: impulso trukmė – 1-10 ms; pauzės trukmė 1-200 ms; srovės impulso dydis 10-1000 mA/cm².

10 Impulsiniu metodu nusodintos dangos lygesnės, labiau blizgančios.

Priklausomai nuo elektrolito sudėties ir elektrolizės parametrų iš išradime siūlomų elektrolitų nusodinamos įvairios sudėties cinko-kobalto dangos, kurių savybės pateiktos 3 ir 4 lentelėse.

3 lentelė. Zn-Co lydinio dangų sudėties ir išvaizdos priklausomybė nuo pastovios srovės parametrų

Elektrolito Nr.	Bandymo Nr.	Pastovi srovė			Išorinis dangos vaizdas
		Srovės tankis, mA/cm ²	Co, masės %	Zn, masės %	
7	1	1	30	70	Šviesiai pilka, blizganti
7	2	2	30	70	Šviesiai pilka, blizganti
7	3	5	7	93	Tamsiai pilka, neblizganti
7	4	10	5	95	Tamsiai pilka, neblizganti
8	5	1	89	11	Blizganti
8	6	2	84	16	Šviesi, blizganti
8	7	5	24	76	Šv. pilka, pusiau blizganti
8	8	10	18	82	Šv. pilka, matinė

3 lentelės tęsinys					
8	9	15	21	79	Šv. pilka, matinė
8	10	20	10	90	Pilka, matinė
8	11	30	15	85	Pilka, matinė
9	12	1	85	15	Blizganti
9	13	2	77	23	Blizganti
9	14	5	30	70	Šviesi pilka, blizganti
9	15	10	33	67	Šviesi pilka, blizganti
9	16	15	32	68	Šviesi pilka, blizganti
9	17	20	32	68	Šviesi pilka, blizganti
9	18	30	31	69	Šviesi pilka, blizganti
10	19	10	80	20	Šviesi pilka, blizganti
10	20	20	20	80	Šviesi pilka, blizganti
10	21	40	20	80	Šviesi pilka, blizganti
10	22	60	20	80	Šviesi pilka, blizganti

4 lentelė. Zn-Co lydinio dangų sudėties ir išvaizdos priklausomybė nuo impulsinės srovės parametrų

Elek trolito Nr.	Ban- dymo Nr.	Impulsinė srovė, mA/cm ² (Srovės impulso trukmė 1 ms)				
		Pauzės trukmė ms	Srovės impulso dydis, mA/cm ²	Co, masės %	Zn, masės %	Išorinis dangos vaizdas
7	1	10	10	25	75	Blizganti
7	2	10	20	16	84	Blizganti
7	3	10	55	3	97	Pilka, matinė
7	4	100	100	18	82	Blizganti
8	5	1	10	81	19	blizganti
8	6	10	10	85	15	blizganti
8	7	10	20	70	30	blizganti
8	8	10	100	17	83	Šv. pilka, blizganti
8	9	100	100	83	17	Pilka, matinė
8	10	100	200	34	66	blizganti
8	11	100	500	28	72	Pilka, blizganti
8	12	200	500	80	20	Metalinis blizgesys

4 lentelės tęsinys						
9	13	10	11	87	13	Metalinis blizgesys
9	14	10	55	39	61	Šv. pilka, blizganti
9	15	10	110	36	64	Šv. pilka, blizganti
9	16	10	220	32	68	Šv. pilka, blizganti
9	17	100	200	85	15	Metalinis blizgesys
9	18	100	500	43	57	Blizganti
9	19	100	1000	37	63	Šv. pilka, pusiau blizganti

Iš lentelėse pateiktų rezultatų matyti, kad pakankamai geros kokybės galvaninės dangos nusodinamos iš 9 ir 10 tirpalų, tai yra optimaliausia elektrolito sudėtis yra g/l: cinko oksidas (ZnO) – 10; kobalto sulfatas ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – 10-20; natrio hidroksidas (NaOH) – 100-120;

5 aminoetiletanolaminas ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$) – 20-40.

Priklausomai nuo srovės tankio proceso išeiga 40-80 %. Dangos sudėtis nepriklauso nuo srovės tankio plačiame srovės tankių intervale.

11 pavyzdys. Zn-Co dangų antikorozinės savybės.

10 Gautų Zn-Co dangų korozinis atsparumas buvo tiriamas druskos rūko kameroje. Bandymai druskos rūko kameroje buvo atliekami pagal standartą LST ISO 9227:1997.

Dangos buvo įvertinamos pagal standartą ISO 10289:1999.

Rezultatai pateikti 5 lentelėje; galutiniai rezultatai pateikti po 2102 val. išlaikymo.

5 lentelė. Zn-Co(20%) dangų korozinis atsparumas druskos rūko kameroje

Zn-Co(20%) dangos nusodinimo srovės tankis	Plieno plokštelės Nr.	Zn korozijos pradžia, val.	Zn korozijos 5% ploto, val.	Fe korozijos pradžia, val.
$I_k=10 \text{ mA cm}^{-2}$	1	696(9 balai) ($0 < \% < 0,1$)	826	2030
	2	360(9 balai) ($0 < \% < 0,1$)	768	1982
$I_k=20 \text{ mA cm}^{-2}$	3	168 (9 balai) ($0 < \% < 0,1$)	720	1982
	4	696 (9 balai) ($0 < \% < 0,1$)	950	2102
	5	672 (9 balai) ($0 < \% < 0,1$)	854	2030
	6	168 (9 balai) ($0 < \% < 0,1$)	720	1958

Korozinių bandymų rezultatai (5 lentelė) parodė, kad cinko-kobalto (20% Co) lydinio dangų korozinis atsparumas druskos rūko kameroje iki geležies korozijos sudaro apie 2000 val. Tai prilygsta chromatuotų cinko dangų koroziniam atsparumui.

- 5 Nusodintos cinko-kobalto lydinio dangos yra kokybiškos, tolygios, gerai sukibusios su pagrindu. Plačiame srovės tankių intervale dangų sudėtis yra pastovi.

- 10 Iš pateiktų rezultatų matyti, kad siūlomas elektrolitas leidžia nusodinti dangas, kurių nereikia papildomai chromatuoti. Kaip žinoma, Cr(VI) yra labai nuodingas, jo naudojimas nuolat mažinamas ir ateityje bus uždraustas, todėl chromatavimo operacijos eliminavimas yra labai pageidautinas ekologiniu požiūriu. Be to, nusodinamos cinko-kobalto dangos yra kietesnės, palyginus su cinko dangomis, pasižymi geresnėmis litavimosi savybėmis.

- 15 Elektrolitas yra stabilus, jis gaminamas iš nedidelio ingredientų skaičiaus; dangos nusodinamos kambario temperatūroje be maišymo.

Elektrolito paruošimas nėra sudėtingas; naudojamos palyginus nedidelės druskų ir kompleksodaros koncentracijos, tai leidžia pasiekti papildomą ekologinį efektą, palengvinant technologinio proceso atliekų valymą.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Šarminis cinko-kobalto lydinio dangų nusodinimo elektrolitas, turintis cinko jonų šaltinį, kobalto jonų šaltinį, šarminio metalo hidroksidą, kompleksodaros agentą ir, nebūtinai, papildomas medžiagas, besiskiriantis tuo, kad kompleksodaros agentu naudojamas aminoetiletanolaminas, esant tokiai elektrolito komponentų sudėčiai, (g/l):

	Cinko jonų šaltinis	6-8
	Kobalto jonų šaltinis	0,2-4,2
	Natrio (arba kalio) hidroksidas	80-120
10	Aminoetiletanolaminas ($H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2OH$)	10-40;
	Vanduo	iki 1 litro.

2. Elektrolitas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad elektrolito komponentų sudėtis yra (g/l):

15	Cinko oksidas (ZnO)	8-10;
	Kobalto sulfatas ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$)	1-20;
	Natrio hidroksidas ($NaOH$)	100-120;
	Aminoetiletanolaminas ($H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2OH$)	10-40;
	Vanduo	iki 1 litro.

20

3. Elektrolitas pagal 1 ir/arba 2 punktą, besiskiriantis tuo, kad optimalus cinko junginio, kobalto junginio ir aminoetiletanolamino koncentracijų santykis yra apie 1:1-2:2-4, atitinkamai.

25