

(19)



(10) **LT 6119 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **6119**

(51) Int. Cl. (2015.01): **C25D 3/00**

(21) Paraiškos numeris: **2013 056**

(22) Paraiškos padavimo data: **2013 05 30**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2014 12 29**

(45) Patent paskelbimo data: **2015 02 25**

(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:

Svetlana SURVILIENĖ, LT
Asta Ona ČEŠIŪNIENĖ, LT

(73) Patent savininkas:

VALSTYBINIO MOKSLINIŲ TYRIMŲ INSTITUTO FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS
MOKSLŲ CENTRAS, A. Goštauto g. 9, LT-01108 Vilnius, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Liucija JANICKAITĖ, Inpatra UAB, Šeškinės g. 59-53, LT-07162 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Juodo chromo dangų elektrolitinio nusodinimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas priklauso chemijos pramonei, apimantis dangų gavimą iš elektrolitų. Išradimo objektas yra elektrolitinio nusodinimo būdas, būtent intensyvios juodos spalvos dangų elektrolitinio nusodinimo būdas ant plieno, nikelio, vario ir jų lydinių, kuris gali būti panaudotas saulės kolektorių selektyviųjų sluoksnių formavimui bei įvairių pramonės gaminių ar jų detalių apsaugai nuo korozijos ir išvaizdai (dekoratyvumui) pagerinti. Išradimo esmė yra tame, kad detales iš plieno, vario, žalvario arba detales padengtas nikeliu merkia į elektrolitą, kuriame yra trivalenčio chromo Cr(III) jonų, chloro jonų, nitrato jonų, boro rūgšties, amino-acto rūgšties arba jų druskų papildomai į elektrolitą įdeda neorganinį cinko junginį ir elektrolizę vykdo, naudojant katodinės srovės impulsus, intervale 20-40 A/dm², kur katodinio impulso trukmė yra 0,5-2,5 min su 10-20 s pauzėmis. Elektrolizę vykdo ciklais, pradedant reikiamo dydžio katodinės srovės impulsu, o po trumpos pauzės paduoda antrą katodinį impulsą. Impulsų skaičius gali būti nuo 2 iki 6, priklausomai nuo reikiamo dangos storio.

Išradimas priklauso chemijos pramonei, apimantis dangų gavimą iš elektrolitų.

Išradimo objektas yra elektrolitinio nusodinimo būdas, būtent intensyvios juodos spalvos dangų elektrolitinio nusodinimo būdas ant plieno, nikelio, vario ir jų lydinių, kuris gali būti panaudotas saulės kolektorių selektyviųjų sluoksnių formavimui, bei įvairiose pramonės srityse gaminių ar jų detalių apsaugai nuo korozijos ir išvaizdai (dekoratyvumui) pagerinti.

Atsižvelgiant į augantį alternatyvios energijos šaltinių poreikį, yra tikslinga tirti juodo chromo dangas, nes jos turi unikalias optines savybes ir pasižymi ypač dideliu atsparumu korozijai. Juodo chromo danga yra viena iš labiausiai naudojamų transformuoti saulės energiją į šilumos energiją absorbentų [G.Zajac, G.B. Smith, A. Ignatiev, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 554; J.P. Houre, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 190]. Tačiau, iki šiol juodo chromo dangas gauna iš labai toksiškų šešiavalenčio chromo [Cr(VI)] elektrolitų.

Yra žinomas būdas blizgančio juodo chromo dangoms gauti iš elektrolito, kuriame yra (g/l): CrO_3 – 150-250, NaNO_3 arba KNO_3 – 2-4, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 0,5-5,0, H_3BO_3 – 0,5-1,0, $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ – 0,5-0,7 arba K_2SiF_6 – 0,2-0,3, ZnO – 1-20 (LT 4110, Int.Cl. C25D 3/08, 1997 m).

Taip pat yra žinomas selektyviųjų juodo chromo dangų tinkamų saulės kolektorių gamybai elektrolitinio nusodinimo būdas (US 4,389,464 Int.Cl. C25D 3/08; 3/02, 1983 m). Šiuo metodu intensyvios juodos spalvos dangos gaunamos iš elektrolito, kurio sudėtyje yra chromo(VI) oksidas (CrO_3), heksafluoro-silicio rūgštis (H_2SiF_6) ir natrio molibdatas ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Vėliau buvo pasiūlytas juodo chromo elektrolitinio nusodinimo būdas, kuris leidžia sumažinti šešiavalenčio chromo Cr(VI) jonų koncentraciją ir pagerinti dangos charakteristikas (EP 1876268, Int.Cl. C25D 3/06).

Tačiau visi šie juodo chromo elektrolitinio nusodinimo būdai yra susiję su labai toksiškų šešiavalenčio chromo Cr(VI) elektrolitų naudojimu.

Yra žinomas cheminis juodo chromo dangos nusodinimo būdas iš trivalenčio chromo tirpalo (EP 1995348 A1, Int.Cl. C23C 22/12, 2008 m), pagal kurį konversinė

korozijai atspari juodo chromo plėvelė formuojama cinko arba jo lydinio paviršiuje merkiant į trivalenčio chromo tirpalą, kurio sudėtyje yra cinko jonai, kompleksadaris, organinis sulfitinis junginys ir fosfito jonai.

Tačiau, technologiniu požiūriu šis būdas iš esmės skiriasi nuo siūlomo pagal išradimą [juodo chromo dangos elektrolitinio nusodinimo būdo], kadangi konversinė juodo chromo plėvelė yra labai plona ir formuojama tik cinko arba jo lydinio dangos paviršiuje.

Artimiausias techninis sprendimas pagal esmę, yra juodo chromo elektrolitinio nusodinimo būdas, kur detales merkia į elektrolitą, kuriame yra trivalenčio chromo Cr(III) jonų, kobalto jonų, natrio hipofosfitas, natrio dihidrifosfatas, natrio fluoridas ir elektrolizę vykdo esant sąlygoms: katodinės srovės tankis 35 A/dm^2 , elektrolito temperatūra $20\text{--}30^\circ\text{C}$, pH $0,5\text{--}1,0$, dengimo laikas $1\text{--}5 \text{ min.}$, [M.R. Bayati, M.H. Shariat, K. Janghorban, *Renewable Energy* 30 (2005) 2163-2178].

Šiuo būdu gautos juodo chromo dangos pasižymi geru sankabumu su pagrindu ir aukštu šviesos absorbcijos koeficientu (0,96). Tačiau, šios dangos yra su mikro-plyšeliais, todėl jos nepakankamai atsparios korozijai. Be to, šios dangos lengvai pažeidžiamos adatos braukimu.

Išradimo tikslas – sukurti juodo chromo dangų elektrolitinio nusodinimo būdą iš trivalenčio chromo Cr(III) elektrolito, kuris leistų gauti dekoratyvines dangas, turinčias pakankamą juodos spalvos sodrumą, aukštą šviesos absorbcijos koeficientą ir pakankamą atsparumą korozijai.

Išradimo esmė yra tame, kad detales iš plieno, vario, žalvario arba detales padengtas nikeliu merkia į elektrolitą, kuriame yra trivalenčio chromo Cr(III) jonų, chloro jonų, nitrato jonų, boro rūgšties, amino-acto rūgšties arba jų druskų papildomai į elektrolitą įdeda neorganinį cinko junginį ir elektrolizę vykdo, naudojant katodinės srovės impulsus, intervale $20\text{--}40 \text{ A/dm}^2$, kur katodinio impulso trukmė yra $0,5\text{--}2,5 \text{ min.}$ su $10\text{--}20 \text{ s}$ pertraukomis (pauzėmis).

Elektrolizę vykdo ciklais, pradedant reikiamo dydžio katodinės srovės impulsu, o po trumpos pauzės paduoda antrą katodinį impulsą. Impulsų skaičius gali būti nuo 2 iki 6, priklauso nuo reikiamo dangos storio.

Impulsinę elektrolizę galima traktuoti kaip nusodinimo ir tirpinimo derinį, kurio išdava tirpinti chromo hidroksidą ir skatinti dangos elektrolitinį nusodinimą.

Pertrauka tarp atskirų katodinių impulsų elektrolizės metu reikalinga tam, kad išsilygintų dangos paviršius. Jos trukmė 10-20 s. Tai tas optimalus laikas, per kurį ištirpsta nelygumai, esantys dangos paviršiuje. Jei pertrauka daugiau 20 s – pradeda tirpti visas dangos paviršius. Be to, pertraukos metu vyksta difuzinio sluoksnio, kuris susidaro elektrolizės metu, išardymas, to išdavoje difuzinio sluoksnio pH mažėja ir elektronusodinimo greitis išlieka pastovus.

Šio būdu gautos dangos susideda iš tvirtai sukibusių su pagrindu ir tarpusavyje sluoksnių, pasižymi geresnėmis apsauginėmis savybėmis, turi didesnę atsparumą korozijai ir susidėvėjimui, sodresnę juodą spalvą ir aukštą šviesos absorbcijos koeficientą.

Elektrolizę vykdo iš elektrolito, kurio sudėtyje yra (g/l):

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 200-300,
NaCl	- 60,
NaNO_3	- 2,5-5,0,
H_3BO_3	- 30-40,
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	- 18-42,
ZnO	- 2-10.

Elektrolizės temperatūra 18-30 °C.

Elektrolitas ruošiamas distiliuotame vandenyje, ištirpinant receptūroje nurodytus medžiagų kiekius.

Prieš elektrolizę, detales, dengtas nikeliu (10 μm), plauna vandeniu, patalpina į elektrolitą ir leidžia katodinę srovę diapazone 20-40 A/dm^2 (1 min.), po to srovę išjungia ir po trumpos pertraukos (10 s) pakartoja reikiamos srovės impulsą (1 min.). Impulsų gali būti 2-3.

Padengtas detales plauna vandeniu, džiovina ir sutepa aliejumi. Po 24 val. analizuoja dangų savybes.

Detales iš plieno prieš elektrolizę nuvalo, nuriebalina, aktyvina ir dengia, leidžiant katodinę srovę 20-40 A/dm² impulsais (po 1-2 min.) su 10-20 s pertraukomis.

Tik vietoje dviejų-trijų impulsų naudoja 4-6 impulsus.

Detales iš vario ir žalvario nuvalo, nuriebalina, aktyvina ir dengia, leidžiant katodinę srovę impulsais intervale 20-40 A/dm² (po 1-2 min.) su 10-20 s pertraukomis. Impulsų skaičius gali būti iki šešių.

Dangų atsparumą korozijai nustato druskos rūko kameroje (LST EN ISO 9227:2012), kurioje detalės laikomos tol, kol pasirodo pirmieji korozijos židiniai.

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

Pavyzdžių atspindžio koeficientas buvo matuojamas naudojant prietaisą:

Spektrofotometras Spekord 250 plus from analytik Jena (Vokietija),

Šviesos kritimo kampas ant pavyzdžių buvo 12°.

Siūlomo būdo efektyvumui įvertinti paruošta 10 tirpalų, iš kurių devyni pavyzdžiai paruošti pagal siūlomą būdą, naudojant pagrindu nikelio dangą (pavyzdžiui, 1-3), plieną (pavyzdžiui, 4-6) ir varį (pavyzdžiui, 7-9). Kontroliniai pavyzdžiai paruošti pagal prototipą, naudojant pagrindu plieną (pavyzdžiui, 10).

PAVYZDŽIAI:

1 pavyzdys

Nikeliu padengtas detalės merkia į tirpalą, kuriame yra (g/l):

CrCl ₃ 6H ₂ O	- 200
NH ₂ CH ₂ COOH	- 18,75
H ₃ BO ₃	- 30
NaCl	- 60
NaNO ₃	- 3,0
pH	- 1,4
Temperatūra	20 °C

Katodinę srovę leidžia impulsais: pirmas impulsas - 40 A/dm^2 (60 s), pertrauka 10 s; antras impulsas - 40 A/dm^2 (60 s), pertrauka 10 s, trečias impulsas – 40 A/dm^2 . Po to detales plauna vandeniu, džiovina ir sutepa aliejumi.

2 pavyzdys

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

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 250
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	- 18,75
H_3BO_3	- 30
NaCl	- 60
NaNO_3	- 3,0
ZnO	- 5,0
pH	- 1,2
Temperatūra	20 °C

Katodinę srovę leidžia impulsais: pirmas impulsas - 20 A/dm^2 (60 s), pertrauka 10 s; antras impulsas - 20 A/dm^2 (60 s). Po to detales plauna vandeniu, džiovina ir sutepa aliejumi.

3 pavyzdys

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

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 300
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	- 18,75
H_3BO_3	- 30
NaCl	- 60
NaNO_3	- 3,0
ZnO	- 5,0
pH	- 1,2
Temperatūra	20 °C.

Katodinę srovę leidžia impulsais: pirmas impulsas - 40 A/dm^2 (60 s), pertrauka 10 s; antras impulsas - 40 A/dm^2 (60 s). Po to detales plauna vandeniu, džiovina ir sutepa aliejumi.

4 pavyzdys

Detales iš plieno nuvalo, nuriebalina, praplauna vandeniu, aktyvina (apie 10 s), plauna vandeniu ir merkia į tirpalą, kuriame yra (g/l):

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 250
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	- 18,75
H_3BO_3	- 30
NaCl	- 60
NaNO_3	- 3,0
pH	- 1,4

Temperatūra 20 °C

Katodinę srovę leidžia 6 impulsais, esant 10 s pertraukai tarp impulsų: pirmas impulsas - 30 A/dm² (60 s), antras impulsas - 40 A/dm² (60 s), trečias impulsas - 30 A/dm² (60 s), ketvirtas impulsas - 40 A/dm² (60 s), penktas impulsas - 30 A/dm² (60 s), šeštasis impulsas - 40 A/dm² (60 s). Po to detales plauna vandeniu, džiovinama ir sutepa aliejumi.

5 pavyzdys

Detales iš plieno nuvalo, nuriebalina, praplauna vandeniu, aktyvina (apie 10 s), plauna vandeniu ir merkia į tirpalą, kuriame yra (g/l):

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 250
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	- 18,75
H_3BO_3	- 30
NaCl	- 60
NaNO_3	- 3,0
ZnO	- 5,0
pH	- 1,2

Temperatūra 20 °C

Katodinę srovę leidžia 4 impulsais, esant 10 s pertraukai tarp impulsų: pirmas impulsas - 20 A/dm² (60 s), antras impulsas - 20 A/dm² (60 s), trečias impulsas - 20 A/dm² (60 s), ketvirtas impulsas - 20 A/dm² (60 s). Po to detales plauna vandeniu, džiovinama ir sutepa aliejumi.

6 pavyzdys

Detales iš plieno nuvalo, nuriebalina, praplauna vandeniu, aktyvina (apie 10 s), plauna vandeniu ir merkia į tirpalą, kuriame yra (g/l):

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 250
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	- 18,75
H_3BO_3	- 30
NaCl	- 60
NaNO_3	- 3,0
ZnO	- 5,0
pH	- 1,2
Temperatūra	20 °C

Katodinę srovę leidžia 2 impulsais esant 10 s pertraukai tarp impulsų: pirmas impulsas - 40 A/dm² (60 s), antras impulsas - 40 A/dm² (60 s). Po to detales plauna vandeniu, džiovinama ir sutepa aliejumi.

7 pavyzdys

Detales iš vario nuvalo, nuriebalina, praplauna vandeniu, aktyvina, plauna vandeniu ir merkia į tirpalą, kuriame yra (g/l):

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 250
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	- 18,75
H_3BO_3	- 30
NaCl	- 60
NaNO_3	- 3,0
pH	- 1,4
Temperatūra	20 °C

Katodinę srovę leidžia 3 impulsais: pirmas impulsas - 40 A/dm² (60 s), pertrauka 10 s; antras impulsas - 40 A/dm² (60 s), trečias impulsas - 40 A/dm² (60 s). Po to detales plauna vandeniu, džiovinama ir sutepa aliejumi.

8 pavyzdys

Detales iš vario nuvalo, nuriebalina, praplauna vandeniu, aktyvina, plauna vandeniu ir merkia į tirpalą, kuriame yra (g/l):

CrCl₃ 6H₂O - 250
NH₂CH₂COOH - 18,75
H₃BO₃ - 30
NaCl - 60
NaNO₃ - 3,0
ZnO - 5,0
pH - 1,2
Temperatūra 20 °C

Katodinę srovę leidžia 2 impulsais esant 10 s pertraukai tarp impulsų: pirmas impulsas - 20 A/dm² (60 s), antras impulsas - 20 A/dm² (60 s). Po to detales plauna vandeniu, džiovinama ir sutepa aliejumi.

9 pavyzdys

Detales iš vario nuvalo, nuriebalina, praplauna vandeniu, aktyvina, plauna vandeniu ir merkia į tirpalą, kuriame yra (g/l):

CrCl₃ 6H₂O - 250
NH₂CH₂COOH - 18,75
H₃BO₃ - 30
NaCl - 60
NaNO₃ - 3,0
ZnO - 5,0
pH - 1,2
Temperatūra 20 °C

Katodinę srovę leidžia 2 impulsais esant 10 s pertraukai tarp impulsų: pirmas impulsas - 40 A/dm² (60 s), antras impulsas - 40 A/dm² (60 s). Po to detales plauna vandeniu, džiovinama ir sutepa aliejumi.

Kontroliniai pavyzdžiai (K1 ir K2)

Detales iš plieno nuvalo, nuriebalina, praplauna vandeniu, aktyvina (apie 10 s), plauna vandeniu ir merkia į tirpalą, kuriame yra (g/l):

Cr ³⁺ jonų koncentracija	- 1M
NaH ₂ PO ₂	- 0,75 M
NaH ₂ PO ₄	- 4 g/l
NaF	- 0,5 M
Co ²⁺ jonų koncentracija	- 15 g/l
pH	- 1,0
Temperatūra	20 °C

K1) Katodinę srovę 35 A/dm² leidžia 5 min. Toliau detales plauna vandeniu ir džiovinama.

K2) Katodinę srovę 70 A/dm² leidžia 5 min. Toliau detales plauna vandeniu ir džiovinama.

Dangų savybes analizuoja po 24 valandų.

Palyginamieji juodų dangų, gautų optimalaus srovės tankio intervale (20-40 A/dm²), duomenys pateikti 1 lentelėje.

Eksperimentiniu būdu nustatyta, kad optimalus juodos dangos storis yra ant nikelio Ni pasluoksnio apie 1,0 μm, ant vario Cu apie 2,0 μm, ant plieno daugiau > 2,0 μm.

Iš lentelės matyti, kad visos juodos dangos turi gerą sukibimą su pagrindu.

Dangos gaunamos iš elektrolito, kurio sudėtyje yra cinko oksido ZnO 5 g/l, turi smulkiagrūdę su mikroplyšių tinklu struktūrą.

Rezultatai rodo, kad juoda spalva tampa sodresnė ir šviesos atspindžio koeficientas mažesnis tuo atveju, kai dangos gaunamos iš elektrolito, kurio sudėtyje yra cinko oksido ZnO. Geriausias juodo chromo dangų selektyvumas užfiksuotas pavyzdžiuose, kuriuose substratui buvo naudojamas plienas (pavyzdžiui, 5 ir 6). Tačiau, geriausiu atsparumu korozijai ir pakankamai mažu atspindžio koeficientu (99 %) pasižymi pavyzdžiai (2 ir 3) ant nikelio pasluoksnių, gauti iš elektrolito, kurio sudėtyje yra cinko oksido ZnO.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Juodo chromo dangų elektrolitinio nusodinimo būdas, kur detales merkia į elektrolitą, kuriame yra trivalenčio chromo Cr(III) jonų, chloro ir nitrato jonų, boro ir amino-acto rūgšties arba jų druskų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad į elektrolitą papildomai įdeda neorganinį cinko junginį ir elektrolizę vykdo, naudojant katodinės srovės impulsus intervale 20-40 A/dm², kur katodinio impulso trukmė nuo 0,5 iki 2,5 min. su 10-20 s pertraukomis (pauzėmis).

2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad elektrolizę vykdo ciklais, pradedant reikiamo dydžio katodinės srovės impulsu, po trumpos pauzės paduoda antrą katodinį impulsą, kur impulsų skaičius gali būti nuo 2 iki 6, priklausomai nuo reikiamo dangos storio.

Pavyzdžiai Nr. pagrindas	Dangos spalva	Struktūra	Adhezija	Atsparumas korozijai val.	Šviesos atspindžio koeficientas %	Nusėdimo greitis (mkm/min)
1 Nikelio danga	Juoda blizganti	Smulkiagrūdė poromis	Gera	12	5,0	0,5
2 Nikelio danga	Juoda pusiau blizganti	Dispersinė mikroplyšių tinklu	Gera	>500	1,0	0,85
3 Nikelio danga	Sodri juoda pusiau blizganti	Smulkiagrūdė poromis ir mikroplyšiais	Gera	>500	1,0	1,3
4 Plienas	Juoda pusiau blizganti	Smulkiagrūdė porų ir mikroplyšių	Gera	4	0,8	0,53
5 Plienas	Sodri juoda matinė	Smulkiagrūdė su mikroplyšių tinklu	Gera	75	0,6	1,0
6 Plienas	Sodri juoda pusiau blizganti	Smulkiadispersinė su mikroplyšių tinklu	Gera	15	0,45	1,2
7 Vario danga	Juoda su pilku atspalviu blizganti	Smulkiagrūdė porų ir mikroplyšių	Gera	6	2,5	1,0
8 Vario danga	Sodri juoda matinė	Smulkiagrūdė su mikroplyšių tinklu	Gera	200	0,8	0,95
9 Vario danga	Sodri juoda pusiau blizganti	Smulkiadispersinė su mikroplyšių tinklu	Gera	170	1,0	1,3
10 Plienas kontrolinis 1 kontrolinis 2	Juoda pusiau blizganti pusiau blizganti	Stambiagrūdė su mikroplyšiais	Gera Gera	8 24	 6,0	 0,6