



УКРАЇНА

(19) UA (11) 94898 (13) C2
(51) МПК (2011.01)
C25D 11/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ЕЛЕКТРОЛІТ ДЛЯ АНОДНОЇ ФІНІШНОЇ ОБРОБКИ ОЛОВ'ЯНИХ ПОКРИТТІВ

1

(21) а200709420

(22) 20.08.2007

(24) 25.06.2011

(46) 25.06.2011, Бюл.№ 12, 2011 р.

(72) ВАРГАЛЮК ВІКТОР ФЕДОРОВИЧ, ПЛЯСОВ-СЬКА КАТЕРИНА АНДРІЙВНА

(73) ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА

(56) Кацер Й.М., Илалова Р.Х., Гуляева Г.С., Парамонов В.А., Сафин Г.Г. Оптимизация процесса хромирования электролитически луженой жести// Сталь. - 1984. - №11 - С.73-75
ГОСТ 9.305-84Левин А.И., Простаков М.Е., Кочерги В.П. О толщине пассивных пленок на олове // ЖПХ. - 1960. - Т.33, №3 - С.2102-2108
SU 827614 07.05.1981.

SU 1808883 A1 15.04.1993.

Головко Д. А., Беляновская Е. А., Данилов Ф. И.
Украинский государственный химико-

2

технологический университет. Анодная обработка цинка и олова. Ежегодная Всероссийская научно-практическая конференция и выставка "Гальванотехника, обработка поверхности и экология в XXI веке", Москва, 22-24 апр., 2003

US 3212076 23.02.1943.

GB 819305 02.09.1959.

EP 1445352 A1 11.08.2004.

US 5498300 20.02.1996.

UA 49220 C2,15.03.2005.

UA 80798 C2,25.10.2007

(57) Електроліт для анодної фінішної обробки олов'яних покриттів, що включає гідроксид лужного металу, який **відрізняється** тим, що він додатково містить метатитанат калію, при наступному співвідношенні компонентів, г/л:

гідроксид натрію	5-20
метатитанат калію	0,1-0,5
вода	решта.

Винахід належить до галузі гальванотехніки, зокрема, до електролітів для фінішної обробки поверхні білої жерсті, що використовується для виготовлення консервної тари.

Відомий електроліт для фінішної обробки поверхні білої жерсті, що містить 26,2 г/л біхромату натрію, в якому лужену жерсть хромують протягом 1-2 с при катодній густині струму 500 А/м² і температурі 40°C [Кацер Й.М., Илалова Р.Х., Гуляева Г.С., Парамонов В.А., Сафин Г.Г. Оптимизация процесса хромирования электролитически луженой жести// Сталь. - 1984. - №11 - С.73-75].

Відомий стандартний розчин для хімічної обробки олов'яних покриттів, що включає 80-100 г/л біхромату натрію або калію [ГОСТ 9.305-84].

До недоліків таких електролітів для пасивування поверхні білої жерсті слід віднести забруднення навколишнього середовища високотоксичними сполуками хрому при нанесенні та експлуатації оброблених виробів.

Відомий фосфатний електроліт для обробки поверхні луженої жерсті [пат. США №5498300, МПК⁶ C23C 22/10, C23C 22/23, "Состав и способ

обработки поверхности луженой жести", Томоуак А., публ. 12.03.96], що містить (г/л): 4-8 PO₄³⁻; 0,1-5 хелатоутворюючого компонента (H₂P₂O₇, Na₂ P₂O₇) і 0,1-1 іонів олова при рН=2-4,5. Обробка проводиться впродовж 10с.

Недоліком даного електроліту є багатокомпонентність і досить висока тривалість обробки, що приводить до ускладнення технологічного циклу.

Відомий електроліт для анодування олова, що містить 50-10 г/л гідроксиду натрію, в якому проводять обробку при анодній густині струму 200-500 А/м² протягом 2-3с при 18-20°C [Левин А.И., Простаков М.Е., Кочерги В.П. О толщине пассивных пленок на олове // ЖПХ. - 1960. - Т. 33, №3 - С. 2102-2108].

Але сформовані плівки виявились пористими і з низькою захисною здатністю.

Найбільш близьким до електроліту, що заявляється, є електроліт, що містить (г/л): 10-20 гідроксиду натрію, 30-90 силікату натрію, 1-2 поліетиленгліколю [пат. Україна МПК⁶ №49220 C25D 11/34, "Електроліт для анодної фінішної обробки олов'я-

(13) C2

(11) 94898

(19) UA

них покриттів", Головка Д.А., Беляновська О.А., Данилов Ф.Й. публ. 16.09.02].

В даному електроліті на поверхні олова при анодній густині струму 500-800 А/м² впродовж 2 с формуються плівки з високою захисною здатністю, але у порівнянні з попереднім аналогом зростає агресивність середовища та енергозатрати. До того ж концентрація добавки (силікату натрію) дуже висока.

У основу винаходу поставлена задача удосконалення електроліту для фінішної обробки олов'яних покриттів шляхом використання речовини, що дозволяє поліпшити захисні властивості оксидних плівок.

Поставлена задача вирішується тим, що електроліт для фінішної обробки олов'яних покриттів, що включає гідроксид лужного металу, згідно з винаходом, додатково містить метатитанат калію, при наступних співвідношеннях компонентів, г/л:

гідроксид натрію	5-20
метатитанат калію	0,1-0,5
вода	решта.

Процес анодування здійснюють при температурі 20-25°C протягом 2-3 с при густині струму 250 А/м² для 5 г/л розчинів лугу, і при 500 А/м² для 20 г/л розчинів.

Електроліт готують додаванням до розчину лугу лужного концентрату K₂TiO₃ або розведенням вказаного концентрату до потрібної концентрації. Відомо використання метатитанату калію як добавки до лужних електролітів цинкування з метою зниження вмісту водню в цинкових покриттях [Ануфриев Н.Г. Исследование наводороживания сталей при электроосаждении цинковых и цинк-титановых покрытий. - М.: Типография МХТИ имени Д.И. Менделеева, 1982. - 17с].

При порівняльних випробуваннях оцінювали захисні властивості плівок, отриманих при анодуванні олов'яних зразків, і адгезійні властивості лакових покриттів цих зразків (лак на основі фенолформальдегідних смол [Производство и применение металлической тары// Под. ред. Я.Ю. Локшина - М.: Пищевая промышленность, 1980. - 224с.]).

Корозійну стійкість анодних покриттів порівнюють методом реєстрації кривих самоактивації в 20 г/л розчині гідроксиду натрію [Головка Д.А., Беляновська Е.А. Самоактивация оловянного электрода, модифицированной анодной обработкой в щелочном растворе// Вопросы химии и химической технологии. - 1999. - №1. - С. 84-87]. Критерієм стійкості був час самоактивації анодно модифікованого олов'яного електрода.

При випробуваннях в сірководисних середовищах критерієм руйнування плівки була поява на поверхні зразків темно-коричневих сірчастих сполук олова.

Слабокислий розчин сульфиду натрію готують за способом ЦНДІ Чорної Металургії. До киплячого розчину оцтової кислоти додають 52,6 г/л розчин Na₂S з розрахунку 20 мл на 1 л розчину кислоти. В отриманому агресивному середовищі протягом 60 с обробляли анодовані та неанодовані зразки

однакової площі. Випробовування проводили в 31,2 г/л CH₃COOH (м'який режим) згідно з [Виткин А.И. Производство электролитически лужной жести. - М.: Металлургия, 1959. - 309 с.] і в 124,8 г/л CH₃COOH (жорсткий режим) згідно з [п. Україна МПК⁶ №49220 C25D 11/34, "Електроліт для анодної фінішної обробки олов'яних покриттів", Головка Д.А., Беляновська О.А., Данилов Ф.Й. публ. 16.09.02].

Атмосферу двооксиду сірки створювали шляхом взаємодії розчинів 1,6 г/л Na₂S₂O₃ і 4,9 г/л H₂SO₄ (м'який режим, запропонований в [Виткин А.И., Галкин Д.П., Берлин Б.И. Основы теории и технология производства белой жести. - М.: Металлургия, 1978. - 392с.]) та 16 г/л Na₂S₂O₃ і 49 г/л H₂SO₄ (жорсткий режим, наведений в [пат. Україна МПК⁶ №49220 C25D 11/34, "Електроліт для анодної фінішної обробки олов'яних покриттів", Головка Д.А., Беляновська О.А., Данилов Ф.Й. публ. 16.09.02]). Після змішування компонентів камеру із модифікованими та немодифікованими зразками олова герметизували на 24 години.

Стійкість лакофарбових покриттів оцінювали на основі результатів випробувань зразків протягом 1 години в киплячих модельних середовищах (питна вода і водний розчин 3 г/л хлориду натрію) по ГОСТ 5981-88. Перед випробуванням на анодовані олов'яні зразки наносили багатошарове лакофарбове покриття і залишали на 6 годин.

Результати перелічених випробувань оксидних плівок на олов'яних зразках наведені в таблиці.

Показано, що у прикладах 3 і 7 (прототип) утворюються покриття, практично не стійкі в розчині гідроксиду натрію, мало інгібують утворення на поверхні сірчастих сполук олова, нанесений лак легко відшаровується як в киплячій питній воді, так і в розчині солі. У прикладах 2, 3 і 6 при неутриманій рекомендованій густині струму властивості плівок значно погіршуються: спостерігаються змінення кольору поверхні, особливо у жорстких режимах, і втрачається адгезія до лакофарбових покриттів. Але при концентрації метатитанату 0,5 г/л густина струму не впливає на якість покриттів (приклади 1 і 4), вони зберігають всі корисні властивості після будь-яких наведених випробувань. Час самоактивації прикладу 1 збільшується приблизно на три порядки порівняно з 7 (прототип) при рекомендованому режимі електролізу і в 23 рази при "несприятливому" режимі. В інтервалі концентрацій K₂TiO₃ 0,1-0,5 г/л концентрація лугу мало впливає на корозійну стійкість конверсійних плівок при рекомендованому режимі електролізу.

Порівняно з прототипом, додавання метатитанату калію в концентраціях, згідно з винаходом, значно покращує захисні та адгезійні властивості сформованих плівок і дає можливість зменшити агресивність електроліту та знизити енергозатрати при електрохімічній обробці білої жерсті.

Даний винахід може бути використаний для фінішної обробки білої жерсті на підприємствах чорної металургії, лужених виробів - на підприємствах машинобудування, авто- і суднобудування.

Таблиця

Результати порівняльних випробувань захисних властивостей анодних плівок в агресивних середовищах

Компоненти і показники	Густина анодного струму, А/м ²	Концентрація компонентів, г/л, і значення показників							
		1	2	3	4	5	6	7 (прототип)	8 (прототип)
Гідроксид натрію		5	5	5	20	20	20	5	20
Метатитанат калію		0,5	0,1	0,01	0,5	0,1	0,01	-	-
Силікат натрію		-	-	-	-	-	-	30	120
Поліетиленгліколь		-	-	-	-	-	-	1	1
Діапазон густини анодного струму, А/м ²		250-500	250-500	250-500	250-500	250-500	250-500	500-800	500-800
Час самоактивації олов'яних зразків в 20 г/л NaOH, анодованих протягом 2-3 с	250	1010	930	170	260	240	185		
	500	230	120	25	1920	1850	1270	10	1640
Зовнішній вигляд олов'яних зразків до обробки		Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий
Зовнішній вигляд олов'яних зразків, анодованих протягом 2-3 с після обробки в киплячому розчині 31,2 г/л CH ₃ COOH 1 г/л Na ₂ S (м'який режим) протягом 60 с	250	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	-	-
	500	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-золотавий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Темно-коричневий матовий	Світло-сірий, блискучий
Зовнішній вигляд олов'яних зразків, анодованих протягом 2-3 с після обробки в киплячому розчині 124,8 г/л CH ₃ COOH 1 г/л Na ₂ S (жорсткий режим) протягом 60 с	250	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-золотавий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-золотавий, блискучий	Світло-золотавий, блискучий	-	-
	500	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-золотавий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Темно-коричневий матовий	Світло-сірий, блискучий
Зовнішній вигляд олов'яних зразків, анодованих протягом 2-3 після обробку атмосфер SO ₂ 0,64 кг/м (м'який режим) протягом 24 годин	250	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	-	-
	500	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий
Зовнішній вигляд олов'яних зразків, анодованих протягом 2-3 с після обробки у атмосфері SO ₂ 6,4 кг/м (жорсткий режим) протягом 24 годин	250	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Темно-коричневий матовий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-золотавий, блискучий	-	-
	500	Світло-сірий, блискучий	Світло-золотавий, блискучий	темно-коричневий матовий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Світло-сірий, блискучий	Темно-коричневий матовий	Світло-сірий, блискучий

Продовження таблиці

Відшарування лакофарбового покриття на основі фенолформальдегідних смол після кип'ятіння у питній воді протягом години	250	Ні	Ні	Ні	Ні	Ні	Так	-	-
	500	Ні	Ні	Так	Ні	Ні	Ні	Так	Ні
Відшарування лакофарбового покриття на основі фенолформальдегідних смол після кип'ятіння в г/л розчині натрію хлориду протягом години	250	Ні	Ні	Ні	Ні	Ні	Так	-	-
	500	Ні	Ні	Так	Ні	Ні	Ні	Так	Ні