



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **123738** (13) **U**
(51) МПК (2018.01)

C23F 13/00

C23C 22/06 (2006.01)

C23C 22/12 (2006.01)

C25D 11/02 (2006.01)

C25D 3/22 (2006.01)

C25D 3/56 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2017 08334</p> <p>(22) Дата подання заявки: 11.08.2017</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 12.03.2018</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 12.03.2018, Бюл.№ 5</p>	<p>(72) Винахідник(и): Майзеліс Антоніна Олександрівна (UA), Артеменко Валентина Мефодіївна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002 (UA)</p>
---	--

(54) СПОСІБ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ЦИНКУ

(57) Реферат:

Спосіб електролітичного вилучення іонів цинку з ванн уловлювання електроліту цинкування містить іони цинку і амонію, на деталях, які в них промивають. У розчин ванни уловлювання додають 2-2,5 г/дм³ іонів нікелю та 28-32 г/дм³ гліцину і використовують нікелеві аноди при відношенні площі їх поверхні до площі поверхні деталей 1:(3-7).

UA 123738 U

Корисна модель належить до області гальваностегії, зокрема до електролітичного вилучення цинку з розчинів ванн уловлювання електролітів цинкування.

Відомі способи вилучення металів, у тому числі цинку, як за допомогою виносних електролізерів, так і за допомогою електродних блоків, що завантажують у ванни уловлювання [1]. Недоліком способів є те, що осад цинку не є готовою продукцією через його грубу структуру і забрудненість домішками, що співосаджуються (темне покриття), наслідком чого є необхідність турбот щодо утилізації цинку, який вилучається.

Найбільш близьким технічним рішенням є спосіб [2] електролітичного вилучення цинку з ванн уловлювання хлорамакатних електролітів осадженням безпосередньо на деталях, що промиваються у ванні уловлювання при густині струму 20-40 А/м², вмісту іонів цинку 1,0-2,0 г/дм³ і використанні титандіоксидманганових анодів, при відношенні площі поверхні анодів до площі поверхні цих деталей 1:(8-10), а значення рН розчину підтримують у діапазоні 9,0-9,5.

Спосіб дозволяє отримувати у ванні уловлювання світлі дрібнокристалічні покриття цинком. Потенціал цинкового покриття в корозійному середовищі значно нижчий за потенціал сталевих поверхні. Тому покриття є анодним відносно до сталевих деталей і захищає їх за рахунок свого розчинення. Термін експлуатації сталевих деталей з цинковим покриттям визначається швидкістю розчинення покриття, тобто швидкістю корозії: меншій швидкості корозії покриття, тобто його більшій корозійній стійкості, відповідає більший термін експлуатації сталевих виробів з цинковим покриттям. Додатковий шар цинку, що осаджують у ванні уловлювання, має той же самий потенціал корозії, що й цинкове покриття і не поліпшує корозійну стійкість поверхні покриття.

Задачею, що вирішується даною корисною моделлю є підвищення корозійної стійкості поверхні цинкового покриття.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу електролітичного вилучення іонів цинку з ванн уловлювання електроліту цинкування, що містить іони цинку і амонію, на деталях, які в них промивають.

Поставлена задача вирішується у запропонованому способі, за яким у розчин ванни уловлювання додають 2-2,5 г/дм³ іонів нікелю та 28-32 г/дм³ гліцину і використовують нікелеві аноди при відношенні площі їх поверхні до площі поверхні деталей 1:(3-7).

Процес здійснюють у такий спосіб. В системі промивних ванн гальванічної лінії цинкування заповнюють ванну уловлювання водою. Промивають в ванні уловлювання хлорамакатного електроліту деталі після цинкування до накопичення в ній 1-1,5 г/дм³ іонів цинку. У випадку кислого електроліту цинкування у ванну уловлювання вводять 3 г/дм³ аміаку, у випадку лужного електроліту вводять солі амонію в кількості, що містить 3 г/дм³ аміаку. Додають 2-2,5 г/дм³ іонів нікелю і 28-32 г/дм³ гліцину. Доводять рН розчину до величини 9-9,5. На анодні штанги завішують нікелеві аноди при відношенні площі їх поверхні до площі поверхні деталей 1:(3-7). Включають перемішування, джерело живлення постійним струмом. Під час промивляч відконтурованого електроліту цинкування деталі підключають до катодної штанги. На випрямляч включають силу струму, що забезпечує густину струму на деталях 20-40 А/м². Час осадження цинк-нікелевого покриття, в залежності від складу електроліту і питомого виносу його деталями, складає 15-40 хвилин.

При виконанні сукупності зазначених операцій експериментально виявлено, що умови електролізу, які створилися при додаванні у ванну уловлювання, яка містить іони цинку і амонію, іонів нікелю та гліцину і використанні нікелевих анодів, забезпечують осадження в ній на поверхні цинкового покриття шару цинк-нікелевого сплаву, що має більш позитивний потенціал корозії і значно поліпшує корозійну стійкість поверхні.

У технічному плані відмінною рисою запропонованої корисної моделі є те, що у ванні уловлювання на деталях, що промивають після цинкування, осаджують не шар цинку, а шар цинк-нікелевого сплаву, тобто електролітичного вилучають цинк із ванни уловлювання не у вигляді цинкового шару, а у вигляді складової шару покриття цинк-нікелевим сплавом. Крім цього електроліз здійснюється не з використанням нерозчинного титандіоксидманганового анода, а з використанням нікелевого анода.

Відомо осадження покриттів сплавом Zn-Ni з комплексних хлорамакатних електролітів [3] і лужних гліцинатно-триетаноламінових електролітів [4], а також з кислих сульфатних і хлорамакатних електролітів з домішками гліцину. Сплав осаджують на сталеві деталі для їх захисту від корозії. Однак невідомо осадження цинк-нікелевого сплаву зі слабколужного аміакатно-гліцинатного розчину на більш електронегативне цинкове покриття. Крім цього для поповнення вмісту іонів цинку в електролітах для осадження сплаву Zn-Ni використовують розчинні цинкові аноди. Невідомо поповнення електроліту іонами цинку при осадженні цинк-нікелевого сплаву за рахунок електроліту цинкування, що вноситься в ванну уловлювання

поверхнею оцинкованих деталей при їх промиванні. Це дозволяє рівномірно поповнювати електроліт ванни уловлювання іонами цинку і електролітично вилучати іони цинку у вигляді цинк-нікелевого сплаву.

Наявність гліцину у аміакатному розчині у пропонованій кількості дозволяє уникнути негативних наслідків контактного обміну електронегативної поверхні цинкового покриття з розчином, що має іони позитивного металу нікелю. Крім цього експериментально виявлено, що нікелевий анод у запропонованих умовах є напівпасивним, тобто розчиняється з обмеженою парціальною швидкістю. Це дозволяє поповнювати розчин ванни уловлювання кількістю іонів нікелю, що необхідна для підтримання сталості складу цинк-нікелевого сплаву на катоді електроосадження цинк-нікелевого сплаву.

Використання іонів нікелю і гліцину в концентрації, що перевищує $2,5 \text{ кг/м}^3$ і 32 кг/м^3 відповідно, супроводжується більш інтенсивним виносом їх сполук в систему промивних ванн. Використання іонів нікелю в концентрації, що нижча за 2 кг/м^3 , не достатня для осадження корозійно стійкого цинк-нікелевого сплаву. Використання концентрації гліцину менше ніж 28 кг/м^3 супроводжується пасивацією нікелевих анодів, підвищенням швидкості контактного обміну цинкового покриття з електролітом, наслідком чого є розчинення покриття і порушення міцності зчеплення шару сплаву з цинковим покриттям. Використання нерозчинних анодів, наприклад титандіоксидманганових, а також практично нерозчинних запасиваних нікелевих, замість напівпасивних нікелевих, потребує поповнювати вміст іонів нікелю у розчині ванн уловлювання періодичним додаванням у вигляді нікельвмісних солей з відповідним небажаним накопиченням аніонів. Використання нікелевих анодів при відношенні їх площі поверхні до площі поверхні деталей $S_a:S_k$ більше ніж 1:3 приводить до накопичення іонів нікелю в розчині ванни уловлювання, а менше ніж 1:7 - до зниження їх концентрації в розчині ванни уловлювання.

Таким чином, підтримка виявлених експериментально умов електролізу є істотною необхідною для реалізації способу, а порівняння технічного рішення, що заявляється, із прототипом й іншими технічними рішеннями дозволяє зробити висновок про відповідність способу, що заявляється, критеріям "новизна".

Приклад 1. Вилучення цинку (спосіб-прототип) виконують наступним чином. Цинкують сталеві пластини в електроліті складу, г/дм^3 : цинк хлористий - 50, амоній хлористий - 220, Лімеда НЦ-10-50, Лімеда НЦ-20-8, промивають в першій ванні уловлювання, в другій ванні уловлювання і у ванні промивання. Після накопичення у ванні уловлювання іонів цинку до концентрації $1,25 \text{ кг/м}^3$ коректують рН до 9,25. Підключають джерело живлення постійним струмом, завантажують титандіоксидманганові аноди. Кожну пластину, що промивають, завішують на катодну штангу і проводять електроліз при густині струму 30 А/м^2 і перемішуванні для вилучення цинку у вигляді шару цинкового покриття (час електролізу 25 хвилин). Потенціал зразка з покриттям у 3 %-ому розчині хлориду натрію і швидкість корозії наведено у табл. 1.

Приклади 2-4. Вилучення цинку виконують наступним чином: цинкують сталеві пластини як у прикладі 1. Промивають у першій ванні уловлювання, в другій ванні уловлювання і в ванні промивання. Після накопичення у ванні уловлювання іонів цинку до концентрації 1-1,5 г/дм^3 додають 2-2,5 г/дм^3 іонів нікелю і 28-32 г/дм^3 гліцину (Gly^-), коректують рН до 9-9,5. Підключають джерело живлення постійним струмом, завішують на анодні штанги нікелеві аноди. Кожну пластину, що промивають, завантажують на катодну штангу і проводять електроліз при густині струму 20-40 А/м^2 і перемішуванні для вилучення цинку у вигляді шару цинк-нікелевого сплаву (час електролізу 15-40 хвилин). Потенціал зразків з покриттям у 3 %-ому розчині хлориду натрію і швидкість корозії наведено у табл. 1.

Приклад 5. Вилучення цинку виконують наступним чином: цинкують сталеві пластини в електроліті складу, кг/м^3 : оксид цинку - 15, натрій гідроксид - 150, Grovision Base-10, Grovision Brightener-0,75. Промивають у першій ванні уловлювання, в другій ванні уловлювання і у ванні промивання. Після накопичення у ванні уловлювання іонів цинку до концентрації $1,25 \text{ г/дм}^3$, додають 12 г/дм^3 амонію сірчаноокислого, 2,25 г/дм^3 іонів нікелю і 30 г/дм^3 гліцину, коректують рН до 9,25. Підключають джерело живлення постійним струмом, завішують на анодні штанги нікелеві аноди. Кожну пластину, що промивають, завантажують на катодну штангу і проводять електроліз при густині струму 30 А/м^2 і перемішуванні для вилучення цинку у вигляді шару цинк-нікелевого сплаву (час електролізу 25 хвилин). Потенціал зразку з покриттям у 3 %-ому розчині хлориду натрію і швидкість корозії наведено у табл.

Пропонований спосіб дозволяє вилучити цинк з розчину ванни уловлювання у вигляді шару цинк-нікелевого сплаву на цинковому покритті, що значно підвищує корозійну стійкість поверхні (потенціал корозії є більш позитивним, швидкість корозії зменшується у 1,8-2,2 рази) і відповідно збільшує термін експлуатації виробів з таким двошаровим покриттям.

60

Параметри електролізу

Параметр електролізу	№ прикладу				
	1	2	3	4	5
Концентрація Zn^{2+} , г/дм ³	1,25	1	1,25	1,5	1,25
Концентрація Ni^{2+} , г/дм ³	-	2	2,25	2,5	2,25
Концентрація Gly^- , г/дм	-	28	30	32	30
pH	9,25	9	9,25	9,5	9,25
Відношення площі анода до площі деталей $S_a:S_k$	1:9	1:3	1:4	1:7	1:4
Катодна густина струму, А/м ²	30	20	30	40	30
Час електролізу, хв	25	40	25	15	25
Потенціал корозії, В	-1,02	-0,88	-0,90	-0,98	-0,93
Швидкість корозії, мкА/см ²	57,8	23,2	27,2	33,8	31,0

Джерела інформації:

1. Гибкие автоматизированные гальванические линии: Справ. / В.Л. Зубченко [и др.], под общ. ред. В.Л. Зубченко. - М.: Машиностроение, 1989. - 672 с.
- 5 2. Пат. на винахід № 10800 А Україна, МПК С25С 1/00, С25D 3/02 (2006.01). Спосіб видобування цинку / Байрачний Б. І., Трубікова Л.В., Скорикова В. М, Гудевич Л. О., Козорезова Л. В., Дмитрієва Л. М.; заявник та патентовласник НТУ "ХПІ". - № 93006964; заяв. 16.12.1993; опубл. 25.12.1996, Бюл. № 4.
- 10 3. Huan-Yu Zheng An Electrodeposition of Zn-Ni- Al_2O_3 nanocomposite coatings under ultrasound conditions / Huan-Yu Zheng, Mao-Zhong An // Journal of Alloys and Compounds.-2008. - V. 459. - P. 548-552.
- 15 4. Tsybul'skaya L.S. Electrochemical deposition of zinc-nickel alloy coatings in a polyligand alkaline bath / L.S. Tsybul'skaya, T.V. Gaev'skaya, O.G. Purov'skaya, T.V. Byk // Surf. Coat. Technol.-72008. - V. 203. - P. 234.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 20 Спосіб електролітичного вилучення іонів цинку з ванн уловлювання електроліту цинкування, що містить іони цинку і амонію, на деталях, які в них промивають, який **відрізняється** тим, що у розчин ванни уловлювання додають 2-2,5 г/дм³ іонів нікелю та 28-32 г/дм³ гліцину і використовують нікелеві аноди при відношенні площі їх поверхні до площі поверхні деталей 1:(3-7).

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601