



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

Int. Cl.³ C23C 1/04

Zgłoszono: 82 12 28 (P. 239853)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 83 11 07

Opis patentowy opublikowano: 1985 12 31



Twórca wynalazku: Stanisław Socha

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Metali Nieżelaznych,
Gliwice (Polska)

Sposób cynowania blach miedzianych

Przedmiotem wynalazku jest sposób cynowania blach miedzianych, szczególnie blach zawierających na swej powierzchni stosunkowo grubą warstwę tlenku miedzi.

Znany obecnie sposób cynowania blach miedzianych polega na tym, że blachy, szczególnie w stanie silnie utlenionym, wytrawia się wstępnie w kąpeli H_2SO_4 o stężeniu 10% i o temperaturze $80^\circ C$ przez co najmniej 15 minut. Następnie blachy zanurza się do kąpeli kwasowej o temperaturze $20^\circ C$, zawierającej wagowo 25% H_2SO_4 , 30% HNO_3 , 5% HCl i 3% sadzy a po kilkusekundowym trawieniu, wyjmuje i płucze w wodzie. Oplukane blachy cynuje się znanymi metodami, przykładowo metodą jedno- lub dwuwannową.

W metodzie jednowannowej, dającej cieńsze powłoki, lustro kąpeli cynowej przedzielone jest przegrodą, sięgającą 10 cm nad i 10 cm pod lustrem kąpeli, na dwie części. W części pierwszej lustro pokryte jest topnikiem, a w części drugiej olejem, np.: palmowym. W metodzie tej, wytrawione w kwasie, wypłukane i topnikowane blachy zanurza się poprzez warstwę topnika, składającego się wagowo z 90% $ZnCl_2$ i 10% NH_4Cl , do ciekłej cyny i wyjmuje po drugiej stronie przegrody poprzez warstwę oleju.

W metodzie dwuwannowej, dającej grubsze powłoki, blachy zanurzone w pierwszej wannie, poprzez warstwę topnika, składającego się wagowo z 90% $ZnCl_2$ i 10% NH_4Cl lub też z samej kalafoni, wyjmuje się w stanie ocynowanym poprzez czyste lustro na drugim końcu pierwszej wanny. Następnie blachy wprowadza się do drugiej wanny, zawierającej kąpiel cynową utworzoną ze stopionej czystej cyny lub cyny technicznej z ewentualnym dodatkiem, w ilości od kilku do kilkunastu procent, ołowiu, i wyjmuje z niej blachy, poprzez kolumnę olejową, na jej drugim końcu.

Niedogodnością dotychczasowego sposobu jest to, że trawienie wstępne blach silnie utlenionych w gorącym kwasie siarkowym, pozostawia na nich miejsca niezupełnie wytrawione, a kolejne wytrawianie tych blach w mieszaninie kwasu siarkowego i azotowego, stanowiącej bardzo silny środek redukujący, prowadzi albo do nietrawienia albo do silnego przetrawienia blach z wytworzeniem na nich głębokich wżerów.

Dalszą niedogodnością dotychczasowego sposobu jest nie zawsze wystarczająca zwilżalność blach przez kąpiel cynową i związana z tym nierównomierność i głębokość dyfuzji cyny do podłoża

miedzianego. Prowadzi to do znacznego obniżenia własności powłok cynowych na blachach miedzianych. Objawia się to nierównomierną grubością powłok, jak też obniżoną szczelnością i przyczepnością powłok do podłoża miedzianego.

Zgodnie z wynalazkiem, blachy miedziane trawi się w czasie około 10 minut w kąpeli kwasowej o temperaturze 35–40°C składającej się wagowo: 14–17% H_2SO_4 , 9–10% CuSO_4 , 3–4% HNO_3 , 1–2% NaCl , 0,5–1,5% HCl , 1–2% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 2–5% $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, resztę stanowi woda, następnie wyjmuje się blachy i dodaje do kąpeli kwasowej 2–5% NaNO_3 , korzystnie w postaci nasyconego roztworu, a po jego całkowitym rozpuszczeniu blachy wprowadza się do kąpeli kwasowej i poruszając nimi trawi się je przez około 5 minut, 2–3 krotnie kolejno powtarzając operację dodawania 2–5% NaNO_3 do kąpeli trawiącej i trawienie w tej kąpeli również przez około 5 minut.

Następnie ewentualnie dodaje się do kąpeli kwasowej 1–2% wagowych HCl i 2–5% NaNO_3 i wytrawia w tym roztworze blachy przez 1–2 minut. Wytrawione blachy płucze się w wodzie i zanurza na 10–15 minut w wodnym roztworze o temperaturze 50–60°C zawierającym w swym składzie wagowo: 15–20% ZnCl_2 , 5–8% SnCl_2 , 2–5% SnBr_2 , 12–15% NH_4Cl , 1–2,5% mleczanu sodowego, 1–2% HCl , a po wyjęciu blach z roztworu, chłodzi je na powietrzu i cynuje w kąpeli cynowej składającej się wagowo: 0,10–0,15% Ni , 5–10% Pb , 2–6% Cu , 0,5–1% Ag , 0,10–0,35% Na i 82–92,1% Sn , pokrytej topnikiem o składzie wagowym: 60–73% ZnCl_2 , 12–16% NH_4Cl , 10–15% SnCl_2 , 0,5–1% HCl i 3–4% glikolu.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I. Blachy miedziane silnie utlenione trawi się w czasie 10 minut w kąpeli kwasowej o temperaturze 35°C, składającej się wagowo z: 17% H_2SO_4 , 10% CuSO_4 , 4% HNO_3 , 2% NaCl , 1,5% HCl , 2% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 5% $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ resztę stanowi woda. Po dziesięciominutowym trawieniu, wyjmuje się blachy i dodaje do kąpeli trawiącej NaNO_3 w ilości 5% wagowych w stosunku do ilości kąpeli a po jego całkowitym rozpuszczeniu blachy wkłada się do kąpeli kwasowej i poruszając nimi trawi się je przez 5 minut. Następnie ponownie dodaje się do kąpeli trawiącej 5% wagowych NaNO_3 , a po jego całkowitym rozpuszczeniu blachy wkłada się do kąpeli trawiącej i poruszając nimi trawi się je przez dalszych 5 minut. Wytrawione blachy, bez widocznych na ich powierzchni punktowych wtrąceń tlenku miedzi, płucze się w wodzie i zanurza na 10 minut w wodnym roztworze o temperaturze 60°C zawierającym w swym składzie wagowo: 20% ZnCl_2 , 8% SnCl_2 , 5% SnBr_2 , 15% NH_4Cl , 2,5% mleczanu sodowego, 1% HCl . Następnie wyjmuje się blachy z roztworu i studzi na powietrzu. Wystudzone blachy cynuje się metodą jednowannową, wprowadzając je do kąpeli cynowej o składzie wagowym: 0,15% Ni , 10% Pb , 6% Cu , 1% Cr , 0,5% Ag , 0,35% Na i 82% Sn , poprzez warstwę topnika o składzie wagowym: 60% ZnCl_2 , 16% NH_4Cl , 15% SnCl_2 5% HCl i 4% glikolu. Ocynowane blachy wyjmuje się z kąpeli cynowej w drugiej części wanny, poprzez warstwę oleju palmowego.

Przykład II. Blachy miedziane silnie utlenione trawi się w czasie 10 minut w kąpeli kwasowej o temperaturze 35°C, składającej się wagowo z: 17% H_2SO_4 , 10% CuSO_4 , 4% HNO_3 , 2% NaCl , 1,15% HCl , 2% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 5% $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, resztę stanowi woda. Po dziesięciominutowym trawieniu wyjmuje się blachy i dodaje do kąpeli trawiącej NaNO_3 w ilości 5% wagowych w stosunku do ilości kąpeli, a po jego całkowitym rozpuszczeniu, blachy wkłada się do kąpeli kwasowej i poruszając nimi trawi się je przez 5 minut. Następnie ponownie dodaje się do kąpeli trawiącej 5% wagowych NaNO_3 a po jego całkowitym rozpuszczeniu blachy wkłada się do kąpeli trawiącej i poruszając nimi trawi się je przez 5 minut. Z kolei dodaje się do kąpeli trawiącej 1% wagowy HCl i 2% NaNO_3 i wytrawia w tym roztworze blachy przez 1 minutę. Wytrawione blachy, bez widocznych na ich powierzchni punktowych wtrąceń tlenku miedzi, płucze się w wodzie i zanurza na 15 minut w wodnym roztworze, o temperaturze 60°C, zawierającym w swym składzie wagowo: 20% ZnCl_2 , 8% SnCl_2 , 5% SnBr_2 , 15% NH_4Cl , 2,5% mleczanu sodowego i 1% HCl . Następnie wyjmuje się blachy z roztworu i studzi na powietrzu. Wystudzone blachy cynuje się metodą jednowannową, wprowadzając je do kąpeli cynowej o składzie wagowym: 0,15% Ni , 10% Pb , 6% Cu , 1% Cr , 0,5% Ag , 0,35% Na i 82% Sn , poprzez warstwę topnika o składzie wagowym: 60% ZnCl_2 , 16% NH_4Cl , 15% SnCl_2 , 5% HCl i 4% glikolu. Ocynowane blachy wyjmuje się z kąpeli cynowej w drugiej części wanny, poprzez warstwę oleju palmowego. Sposób trawienia i pokrywa-

nia blach miedzianych cyną zgodnie z wynalazkiem pozwala uzyskać wymagany stopień oczyszczania i zwilżania blach, a także stwarza odpowiednie warunki dyfuzji cyny do miedzi.

W konsekwencji otrzymane zgodnie z wynalazkiem powłoki cynowe posiadają jednakową grubość, dużą szczelność i przyczepność do podłoża miedzianego.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób cynowania blach miedzianych polegający na tym, że blachy miedziane trawi się w kąpeli kwasowej, o podwyższonej temperaturze, zawierającej w swym składzie H_2SO_4 , HNO_3 i HCl a następnie płucze się je w wodzie i cynuje znanymi metodami, zanurzając blachy, poprzez warstwę topnika zawierającego $ZnCl_2$ i NH_4Cl , w kąpeli cynowej zawierającej Pb , w ilości do kilkunastu procent wagowych, **znamienny tym**, że blachy miedziane trawi się w czasie około 10 minut w kąpeli kwasowej o temperaturze $35-40^\circ C$, składającej się z: 14–17% H_2SO_4 , 9–10% $CuSO_4$, 3–4% HNO_3 , 1–2% $NaCl$, 0,5–1,5% HCl , 1–2% $Na_2Cr_2O_7$, 2–5% $C_6H_5SO_3H$, resztę stanowi woda, następnie wyjmuje się blachy i dodaje do kąpeli kwasowej 2–5% $NaNO_3$, a po jego całkowitym rozpuszczeniu blachy wprowadza się do kąpeli kwasowej i poruszając nimi trawi się je przez około 5 minut, 2–3 krotnie kolejno powtarzając operacje dodawania 2–5% $NaNO_3$ do kąpeli trawiącej oraz trawienia w tej kąpeli przez około 5 minut, następnie ewentualnie dodaje się jeszcze do kąpeli kwasowej 1–2% wagowych HCl i 2–5% $NaNO_3$ i wytrawia w tym roztworze blachy przez 1–2 minuty a wytrawione blachy płucze się w wodzie i zanurza na 10–15 minut w wodnym roztworze, o temperaturze $50-60^\circ C$ zawierającym w swym składzie wagowo: 15–20% $ZnCl_2$, 5–8% $SnCl_2$, 2–5% $SnBr_2$, 12–15% NH_4Cl , 1–2,5% mleczanu sodowego i 1–2% HCl , następnie wyjmuje się blachy z roztworu, chłodzi je na powietrzu i cynuje się w kąpeli cynowej składającej się wagowo z 0,10–0,15% Ni , 5–10% Pb , 2–6% Cu , 0,5–1% Cr , 0,2–0,5% Ag , 0,10–0,35% Na i 82–92,1% Sn , pokrytej topnikiem o składzie wagowym: 60–73% $ZnCl_2$, 12–16% NH_4Cl , 10–15% $SnCl_2$, 0,5–1% HCl i 3–4% glikolu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że $NaNO_3$ wprowadza się do kąpeli kwasowej korzystnie w postaci roztworu nasyconego.