

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

91 670

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.06.74 (P. 171606)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.01.76

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1977

MKP C23b 5/10

Int. Cl.⁸
C25D 3/22

CZYTELNIĄ

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Institut Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii Akademii Nauk Litovskoi SSR, Wilno (Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Sposób sporządzania elektrolitu do cynkowania z polyskiem

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób sporządzania elektrolitu do cynkowania z polyskiem, na drodze rozpuszczania w wodzie tlenku cynku lub cyjanku, cyjanku sodu, wodorotlenku sodu i dodatków.

Znane jest obecnie kilka rodzajów elektrolitów do cynkowania z polyskiem. W szczególności, najszerszej stosuje się elektrolity cyjankowe, cynkonowe, kwaśne i pirofosforanowe. Spośród wymienionych rodzajów elektrolitów najlepsze jakościowo powłoki uzyskuje się z elektrolitów cyjankowych.

Pokrycia otrzymane z tych elektrolitów odznaczają się lepszymi własnościami fizyko-mechanicznymi, lepszą przyczepnością i równomiernością grubości, aniżeli pokrycia uzyskane z innych rodzajów elektrolitów.

Jak wiadomo, wszystkie elektrolity do cynkowania z polyskiem przygotowuje się poprzez rozpuszczenie w wodzie składników tych elektrolitów. Znane, że podstawowymi składnikami do sporządzania elektrolitów cyjankowych są: tlenek cynkowy, lub cyjanek cynkowy oraz cyjanek sodowy i wodorotlenek sodowy.

Jako dodatki, zapewniające powłocę właściwy połysk, stosuje się cały szereg różnorodnych substancji, a także mieszanin. W szczególności takimi dodatkami mogą być substancje zawierające grupy siarczkowe, na przykład: siarczek sodowy, tiosiarczany sodowy i tiomocznik (patrz opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 2080479,

2

2143761). Jednakże, w tym przypadku, uzyskuje się powłoki o niedostatecznym stopniu połysku. Jako dodatki blaskotwórcze stosuje się też sole i tlenki metali ciężkich, takich jak mangan, kobalt, nikiel, molibden i wolfram, które wprowadza się do elektrolitu w ilości kilku gramów na litr elektrolitu. Połysk pokrycia uzyskuje się jednak tylko przy zastosowaniu tych substancji łącznie z innymi dodatkami, takimi jak hydroksyaldehydy i alkohol poliwinylowy (patrz opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 2080520, 2218734).

Dodatki te wykazują jednak wady, ponieważ w procesie cynkowania, wspomniane wyżej metale ciężkie, w dużych ilościach przechodzą do powłoki galwanicznej, co obniża własności ochronne powłoki i jej zdolność do podawania się passywacji chromianowej. Ponadto, jako blaskotwórcze stosuje się substancje koloidalne, takie jak: agar-agar, guma arabska i żelatyny (patrz opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2196588). Posiadają one jednak tę wadę, że są nietrwałe w środowisku elektrolitu i samorzutnie wytrącają się w postaci osadu. Stosowany również w tym celu alkohol poliwinylowy i jego różnorodne modyfikacje (patrz opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2028800), działa jak efektywny dodatek blaskotwórczy tylko przy niskich gęstościach prądu — przykładowo do 2 A/dm².

Znane jest także, że jako dodatki blaskotwórcze stosuje się aromatyczne aldehydy i hydroksyalde-

hydy, takie jak: kumaryna, piperonal, furfural, aldehyd anyżowy i inne (patrz opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2218734; opis patentowy RFN nr 756827). Także i dla tych dodatków polysk otrzymuje się w zakresie małych gęstości prądu i stosuje się je zwykle tylko łącznie z innymi dodatkami, takimi jak sole metali i koloidy. Elektrolity cyjankowe do cynkowania z polyskiem sporządza się także z zastosowaniem dużej ilości żywic syntetycznych, produktów kondensacji i polimeryzacji, przykładowo: produktów kondensacji i polimeryzacji fenoli i aldehydów (patrz opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2288318), lub polimerycznej kondensacji cyjanamidu sodowego z formaldehydem (patrz opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2451426), a także produktu polimerycznej kondensacji alifatycznej alkilopoliaminy z aldehydami (patrz opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki 268712) i produktu kondensacji akroleiny i jej pochodnych z tiomocznikiem i jego pochodnymi (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 924489).

Wyżej wspomniane związki posiadają złożony i nieokreślony skład, co utrudnia kontrolę ich zawartości w elektrolicie, a oprócz tego substancje te zwykle powodują kruchość pokrycia cynkowego i zmniejszają jego przyczepność do pokrywanego metalu.

Opatentowano także dodatki w postaci związków organicznych zawierających trzeciorzędowe i czwartorzędowe atomy azotu takie, jak amidy, aminy, poliaminy, poliiminy i pochodne pirydyny (patrz opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 2495629, 2791554, 3296105, 3386898, 3393135; opisy patentowe RFN nr nr 933843 i 1109479; oraz francuski opis patentowy nr 1060233).

Dodatki te w większości przykładów wprowadza się do roztworu w dużych ilościach — do dziesiątków gramów na litr. Prowadzi to w procesie elektrolizy, do dużego wydzielania wodoru, co z kolei powoduje nawodorowywanie detali stalowych, oraz zmniejszenie wydajności prądowej. Jako dodatki blaskotwórcze stosuje się także różnorodne związki czwartorzędnych soli amoniowych.

Dla polepszenia jakości pokryć, substancje te, stosuje się łącznie z innymi dodatkami: alkoholem poliwinylowym, koloidami i hydroksyaldehydami (patrz opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3318787).

Wadę tych elektrolitów stanowi fakt, że uzyskuje się z nich pokrycia błyszczące w szerokim zakresie gęstości prądu, ale pokrycia te posiadają ciemny odcień, co z kolei wymaga stosowania uzupełniającej obróbki rozjaśniania powłok przed ich passywacją chromianową. Dodatek siarczanów żelaza i manganu trochę polepszają wygląd zewnętrznego powłok, lecz nie rozszerza zakresu gęstości prądu, w którym uzyskuje się błyszczące powłoki cynkowe.

Ponadto siarczany manganu i żelaza są niestabilne w elektrolicie cyjankowym i samorzutnie wytrącają się w postaci osadu, co powoduje konieczność częstej korekty elektrolitu.

Znane jest także, że dla uzyskania bardziej gład-

kiego pokrycia i uchronienia się od pittingu, do elektrolitu wprowadza się kwasy sulfonowe i ich sole, kwasy tłuszczowe i produkty ich sulfonowania (patrz opisy patentowe RFN nr nr 1037801, 1107044, 1130242).

Celem wynalazku jest wyeliminowanie podstawowych wad znanych elektrolitów cyjankowych.

W tym celu należy rozwiązać zagadnienie dobrania takiego składu dodatków do elektrolitu, aby wykazał on aktywne działanie w maksymalnie szerokim zakresie gęstości prądu, był trwały w cyjankowym elektrolicie i wykazywał niewielkie zużycie, a równocześnie zapewniał wysoką jakość uzyskiwanych powłok cynkowych.

Cel ten osiąga się w sposobie według wynalazku, na drodze rozpuszczania w wodzie tlenku cynkowego, lub cyjanku cynkowego, cyjanku sodowego, wodorotlenku sodowego, przy czym jako dodatek stosuje się sodowy wersenian żelaza, i/lub sodowy wersenian manganu, i/lub sodowy wersenian rtęci.

Uzyskanie pokrycia najwyższej jakości, to jest najjaśniejszego i o najwyższym stopniu połysku, zapewnia się poprzez zastosowanie sodowych wersenianów żelaza, manganu i rtęci łącznie z alkoholem poliwinylowym, czwartorzędnymi solami amoniowymi i aromatycznymi hydroksyaldehydami.

W szczególności w celu przygotowania elektrolitu według wynalazku stosuje się na 1 litr elektrolitu 0,001—0,01 g sodowego wersenianu żelaza, i/lub sodowego wersenianu manganu, i/lub sodowego wersenianu rtęci.

Elektrolity o takim składzie właściwie działają w zakresie gęstości prądu od 0,1 do 12 A/dm².

W tym przypadku, kiedy sodowe werseniany żelaza, manganu i rtęci dodaje się do roztworu łącznie z alkoholem poliwinylowym i czwartorzędnymi solami amoniowymi, wprowadza się na 1 litr elektrolitu składniki dodatku w następujących ilościach: 0,001—0,01 g sodowego wersenianu żelaza i/lub sodowego wersenianu manganu i/lub sodowego wersenianu rtęci, 0,02—0,2 g alkoholu poliwinylowego i 0,005—0,5 g czwartorzędowych soli amoniowych.

W celu uzyskania najwłaściwszych warunków pracy dodatku zawierającego sodowe werseniany żelaza, manganu i rtęci, a w szczególności w celu otrzymania pokryć o wysokim stopniu połysku w trudnodostępnych miejscach detali o złożonym kształcie, wspomniane wyżej związki wprowadza się korzystnie do roztworu łącznie z alkoholem poliwinylowym, czwartorzędnymi solami amoniowymi i aromatycznymi hydroksyaldehydami.

W szczególności stosuje się w tym przypadku na 1 litr elektrolitu 0,001—0,01 g sodowego wersenianu żelaza, i/lub sodowego wersenianu manganu, i/lub sodowego wersenianu rtęci, 0,02—0,2 g alkoholu poliwinylowego, 0,005—0,5 g czwartorzędowych soli amoniowych oraz 0,01—0,5 g aromatycznych hydroksyaldehydów.

Poniżej podano szczegółowy opis wynalazku, zilustrowany konkretnymi przykładami.

Elektrolity przygotowuje się poprzez kolejne rozpuszczanie w wodzie najpierw podstawowych składników, czyli wodorotlenku sodowego, cyjanku

sodowego i tlenku cynkowego. Zamiast tlenku cynkowego można zastosować odpowiadające mu ilości cyjaniku cynkowego, bardziej wygodnego w użyciu z punktu widzenia galwanotechniki.

Ponieważ na polysk pokryć cynkowych wpływają ujemnie zanieczyszczenia metali, takich jak ołów, arsen, kadm, przedostające się do elektrolitu podczas jego przygotowywania wraz z podstawowymi chemikaliaми, oraz podczas pracy wanny do cynkowania — podczas rozpuszczania anod, w celu związywania tych zanieczyszczeń wprowadza się do elektrolitu znany dodatek — siarczek sodowy. Ilość stosowanego siarczku zależy od stężenia wyżej wspomnianych zanieczyszczeń w elektrolicie.

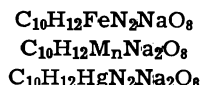
Następnie rozpuszcza się dodatek, zawierający w najprostszym przypadku sodowy wersenian żelaza lub manganu lub też rtęci, przy czym mogą być one sterowane razem lub osobno. Wymieniony dodatek można wprowadzać łącznie z alkoholem poliwinylowym i czwartorzędowymi solami amonowymi, a także z aromatycznymi hydroksyaldehydami, lub też bez tych substancji. Jako aromatyczne hydroksyaldehydy stosuje się w szczególności aldehyd anyżowy, piperonal i inne.

Stosuje się ogólnie przyjęte proporcje ilościowe zarówno podstawowych składników elektrolitu do cynkowania, tj. tlenku cynkowego lub cyjaniku cynkowego, cyjaniku sodowego i wodorotlenku sodowego, jak też dodatku siarczku sodowego, ponieważ działanie omawianego dodatku nie zależy od ilościowego stosunku wymienionych komponentów w elektrolicie do cynkowania.

Poniżej podano konkretne przykłady składów elektrolitów. Nie wymaga się specjalnych warunków przy wprowadzaniu dodatku. Cynkowanie prowadzi się w zwykłej temperaturze 18—25°C. We wszystkich podanych przykładach elektrolit sporządza się poprzez rozpuszczanie w wodzie podstawowych składników. Stężenie składników w elektrolicie utrzymuje się w następujących przedziałach (w g/l):

tlenek cynku 12—45,
lub cyjanek cynkowy — 17,5—65;
cyjanek sodowy 6—90;
wodorotlenek sodowy 60—120;
siarczek sodowy 0,01—0,2.

Sodowe werseniany mają odpowiednio następujące wzory chemiczne:



Kontrolę jakości przygotowanego elektrolitu i jakości otrzymywanych z niego cynkowych pokryć prowadzi się poprzez cynkowanie stalowych płytek w komórcie Hulla, o pojemności 267 ml, działaniem prądu o natężeniu 2A w komórcie w ciągu 10 min.

Siłę przyczepności cynku do pokrywanego metalu kontrolowano metodą wielokrotnych zagięć płytki aż do jej złamania. Taką kontrolę prowadzono w wielu miejscach płytki. O dobrej przyczepności świadczy brak odstawiania pokrycia cynkowego w miejscu przełomu płytki.

Przykład I. Do 1 litra roztworu zawierającego:

tlenek cynkowy	40 g
cyjanek sodowy	80 g
wodorotlenek sodowy	80 g
siarczek sodowy	0,2 g

dodaje się 0,01 sodowego wersenianu żelaza 0,01 g.

W otrzymanym elektrolicie prowadzono cynkowanie w sposób opisany powyżej. Otrzymuje się pokrycie o równomiernym polysku na całej pokrywanej płaszczyźnie. Przyczepność cynkowego pokrycia jest dobra.

Przykład II. Do 1 litra roztworu zawierającego:

tlenek cynkowy	40 g
cyjanek sodowy	80 g
wodorotlenek sodowy	80 g
siarczek sodowy	0,2 g

dodaje się 0,004 g sodowego wersenianu manganu.

Pokrycie posiada polysk na całej płaszczyźnie za wyjątkiem niewielkiego zmatowienia powstającego przy niskich gęstościach prądu nie przekraczających 1A/dm². Przyczepność jest dobra.

Przykład III. Do 1 litra roztworu zawierającego:

tlenek cynkowy	40 g
cyjanek sodowy	80 g
wodorotlenek sodowy	80 g
siarczek sodowy	0,2 g

dodaje się 0,004 g sodowego wersenianu rtęci.

Jakość pokrycia uzyskiwanego z tego elektrolitu jest analogiczna jak w przykładzie II.

Przykład IV. Do 1 litra roztworu zawierającego:

tlenek cynkowy	40 g
cyjanek sodowy	80 g
wodorotlenek sodowy	80 g
siarczek sodowy	0,2 g

dodaje się mieszaninę 0,003 g sodowego wersenianu żelaza i 0,003 g sodowego wersenianu manganu. Otrzymuje się błyszczące pokrycie, jak w przykładzie I, lecz bardziej jasne. Przyczepność cynku do płytki jest dobra.

Przykład V. Do 1 litra roztworu zawierającego:

tlenek cynkowy	40 g
cyjanek sodowy	80 g
wodorotlenek sodowy	80 g
siarczek sodowy	0,2 g

dodaje się 0,002 g sodowego wersenianu żelaza, 0,002 g sodowego wersenianu manganu i 0,002 g sodowego wersenianu rtęci. Pokrycie wykazuje analogiczną jakość jak w przykładzie IV.

Przykład VI. Do 1 litra roztworu zawierającego:

tlenek cynkowy	12 g
cyjanek sodowy	20 g
wodorotlenek sodowy	90 g
siarczek sodowy	0,15 g

dodaje się mieszaninę sodowego wersenianu żelaza 0,002 g, 0,002 g sodowego wersenianu manganu

i 0,002 g sodowego wersenianu rtęci. Jakość uzyskiwanego pokrycia jest analogiczna jak w przykładzie IV.

Przykład VII. Do 1 litra roztworu zawierającego:

tlenek cynkowy	40 g
cyjanek sodowy	80 g
wodorotlenek sodowy	80 g
siarczek sodowy	0,2 g

dodaje się 0,01 g sodowego wersenianu żelaza, 0,3 g czwartorzędowej soli amoniowej i 0,1 g alkoholu poliwinylowego. Otrzymane pokrycie jest bardziej jasne i bardziej błyszczące niż w przykładzie I, na całej pokrywanej płaszczyźnie.

Pokrycie dobrze pasywuje się w roztworach do pasywacji chromianowej, bez poprzedzającej obróbki w różnych roztworach rozjaśniających.

Aby utrzymać początkowy stopień połysku niezbędne jest prowadzenie korekty elektrolitu poprzez dodanie 1/5 początkowej ilości dodatków, po ocynkowaniu w komórce Hulla trzech płytek w tej samej porcji elektrolitu. Przyczepność cynku do podłoża jest dobra.

Przykład VIII. Do 1 litra roztworu zawierającego:

tlenek cynkowy	40 g
cyjanek sodowy	80 g
wodorotlenek sodowy	80 g
siarczek sodowy	0,2 g

dodaje się 0,004 g sodowego wersenianu manganu, 0,1 g alkoholu poliwinylowego oraz 0,3 g czwartorzędowej soli amoniowej. Otrzymuje się pokrycie podobne do pokrycia uzyskiwanego jak w przykładzie VII, jednakże o trochę mniejszym połysku w zakresie niskich gęstości prądu.

Przykład IX. Do 1 litra roztworu zawierającego:

tlenek cynkowy	40 g
cyjanek sodowy	80 g
wodorotlenek sodowy	80 g
siarczek sodowy	0,2 g

dodaje się:

sodowy wersenian żelaza	0,006 g
sodowy wersenian manganu	0,003 g
alkohol poliwinylowy	0,1 g
czwartorzędowa sól amoniowa	0,3 g

Uzyskuje się pokrycie o połysku podobnym jak w przykładzie VII, lecz jaśniejsze. W tym przypadku, dla utrzymania wyjściowego stopnia połysku, konieczna jest korekta elektrolitu poprzez dodanie 1/5 wyjściowej ilości dodatków, po pocynkowaniu w komórce Hulla czterech płytek w jednej porcji elektrolitu.

Przykład X. Do 1 litra roztworu zawierającego:

tlenek cynkowy	40 g
cyjanek sodowy	80 g
wodorotlenek sodowy	80 g
siarczek sodowy	0,2 g

dodaje się:

sodowy wersenian żelaza	0,01 g
alkohol poliwinylowy	0,1 g
czwartorzędowa sól amoniowa	0,3 g
aldehyd anyżowy	0,1 g

Otrzymuje się pokrycie o jakości jak w przykładzie IX, jednakże połysk pokrycia uzyskiwanego przy małych gęstościach prądu (do 2 A/dm²) jest bardziej intensywny.

Przykład XI. Do 1 litra roztworu zawierającego:

tlenek cynkowy	40 g
cyjanek sodowy	80 g
wodorotlenek sodowy	80 g
siarczek sodowy	0,2 g

dodaje się:

sodowy wersenian żelaza	0,003 g
sodowy wersenian manganu	0,003 g
alkohol poliwinylowy	0,1 g
czwartorzędowa sól amoniowa	0,3 g
aldehyd anyżowy	0,1 g

Otrzymane pokrycia są podobnej jakości jak w przykładzie X, lecz nieco jaśniejsze. Zużycie dodatków, koniecznych do utrzymania wyjściowego stopnia połysku, jest mniejsze niż w przykładzie X i kształtuje się w wielkości zbliżonej do zużycia podanego w przykładach IX i VII.

Przykład XII. Do 1 litra roztworu zawierającego:

tlenek cynku	40 g
cyjanek sodu	80 g
wodorotlenek sodu	80 g
siarczek sodu	0,2 g

dodaje się:

sodowy wersenian żelaza	0,003 g
sodowy wersenian manganu	0,003 g
alkohol poliwinylowy	0,1 g
czwartorzędowa sól amoniowa	0,3 g
aldehyd anyżowy	0,03 g
piperonal	0,02 g

Otrzymuje się jasne, błyszczące pokrycie na całej płaszczyźnie płytki. Aby utrzymać wyjściowy stopień połysku należy dodawać do znanej porcji elektrolitu 1/5 część wyjściowej ilości dodatków, po pocynkowaniu czterech płytek. Przyczepność pokrycia cynkowego do podłoża jest dobra, a uzyskane pokrycie jest miękkie i elastyczne.

Przykład XIII. Do 1 litra roztworu zawierającego:

tlenek cynkowy	12 g
cyjanek sodowy	20 g
wodorotlenek sodowy	60 g
siarczek sodowy	0,1 g

dodaje się:

sodowy wersenian żelaza	0,003 g
sodowy wersenian manganu	0,003 g
alkohol poliwinylowy	0,1 g
czwartorzędowa sól amoniowa	0,3 g
aldehyd anyżowy	0,03 g
piperonal	0,02 g

Otrzymuje się pokrycie o jakości takiej jak w przykładzie XII.

Przykład XIV. Do 1 litra roztworu zawierającego:

cyjanek cynkowy	58 g
cyjanek sodowy	30 g
wodorotlenek sodowy	80 g
siarczek sodowy	0,2 g

dodaje się:

sodowy wersenian żelaza	0,003 g
sodowy wersenian manganu	0,003 g
alkohol poliwinylowy	0,1 g
czwartorzędowa sól amoniowa	0,3 g
aldehyd anyżowy	0,03 g
piperonal	0,02 g

Jakość uzyskiwanego pokrycia, jest taka jak w przykładzie XII.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób sporządzania elektrolitu do cynkowania z połyskiem, na drodze rozpuszczania w wodzie tlenku cynku lub cyjanku cynku, cyjanku sodu, wodorotlenku sodu i dodatków, **znamienny tym**, że jako dodatek stosuje się sodowy wersenian żelaza, i/lub sodowy wersenian manganu, i/lub sodowy wersenian rtęci.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że sodowy wersenian żelaza, i/lub sodowy wersenian manganu, i/lub sodowy wersenian rtęci wprowadza się łącznie z alkoholem poliwinylowym i czwartorzędownymi solami amoniowymi.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na 1 litr elektrolitu stosuje się 0,001—0,01 sodowego wersenianu żelaza, i/lub sodowego wersenianu manganu, i/lub sodowego wersenianu rtęci.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że na 1 litr elektrolitu stosuje się 0,001—0,01 g sodowego wersenianu żelaza, i/lub sodowego wersenianu manganu, i/lub sodowego wersenianu rtęci, 0,02—0,2 g alkoholu poliwinylowego i 0,005—0,5 g czwartorzędowych soli amoniowych.

5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że dodatek, zawierający sodowy wersenian żelaza, i/lub sodowy wersenian manganu, i/lub sodowy wersenian rtęci oraz alkohol poliwinylowy i czwartorzędowe sole amoniowe, wprowadza się łącznie z aromatycznymi hydroksyaldehydami.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że na 1 litr elektrolitu stosuje się 0,001—0,01 g sodowego wersenianu żelaza i/lub sodowego wersenianu manganu i/lub sodowego wersenianu rtęci, 0,02—0,2 g alkoholu poliwinylowego, 0,005—0,5 g czwartorzędowych soli amoniowych oraz 0,01—0,5 g aromatycznych hydroksyaldehydów.