



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

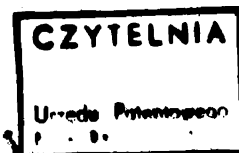
Zgłoszono: 79-04-26 (P. 215176)

Pierwszeństwo: 78.04.28 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 80-02-11

Opis patentowy opublikowano: 1985 06 29

Int. Cl.¹
C23C 1/04



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Imperial Clevite Inc., Plymouth Meeting (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób powlekania powierzchni panewki o złożonej strukturze

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób nakładania cienkiej powłoki lub warstwy cyny lub stopu cyny na panewkę o złożonej strukturze, stanowiącej jednolity element posiadający jedną powierzchnię z metalu na bazie aluminium (mianowicie z aluminium lub stopu aluminium) i drugą powierzchnię z metalu na bazie żelaza (mianowicie z żelaza lub stopu żelaza).

Określenia „metal na bazie aluminium” obejmuje aluminium i jego stopy, zawierające co najmniej 51% aluminium; określenie „metal na bazie żelaza”, obejmuje żelazo lub stal lub ich stopy zawierające co najmniej 51% żelaza; określenie „metal na bazie cyny” obejmuje cynę i jego stopy.

Przedmiotem wynalazku jest zwłaszcza sposób jednoczesnego nakładania warstwy lub powłoki z cyny na odsłoniętą powierzchnię panewki, składającej się z podłoża stalowego, na które nałożona jest powierzchniowa warstwa z metalu na bazie aluminium.

Nakładanie cienkich powłok lub platerowanie cyną na powierzchnię panewek, wykonanych z aluminium lub stopów aluminium w celu nadania im ładnego wyglądu lub w celu zabezpieczenia ich przed korozją albo też dla nadania poślizgu jest dobrze znane.

Najczęściej nakłada się ciekłą powłokę cyny na powierzchnię panewki metodą galwaniczną. Technika ta jest skuteczna, jednakże wykazuje pewne istotne wady. Tak więc np. konieczne jest źródło

2

prądu, a panewki muszą być właściwie zorientowane w kąpeli galwanicznej, aby osiągnąć zadowalające wyniki. Metoda galwaniczna ma również tę wadę, że trudno jest nakładać cienkie warstwy metalu na struktury o skomplikowanej konfiguracji powierzchni. W związku z tym, chociaż sposób ten znajduje zastosowanie przy nakładaniu cienkich warstw cyny na powierzchnię panewek, posiada on pewne istotne ograniczenia.

10 Innym znanym sposobem powlekania powierzchni panewek cyną jest tak zwane zanurzeniowe platerowanie. W sposobie tym metal osadza się z jego soli na powierzchni elementu bez zewnętrznego źródła prądu elektrycznego lub chemicznych 15 środków redukujących. Sposób ten ma tę zaletę, że łatwo nakłada się cienkie warstwy o jednolitej grubości na elementy o skomplikowanej konfiguracji powierzchni. Zanurzeniowe cynowe kąpiele platerujące mogą być albo alkaliczne albo kwaśne. Oba typy kąpeli można stosować do osadzania 20 cyny na powierzchni aluminium lub stopu aluminium, jednakże żadne z dotychczas znanych kąpeli nie nadaje się do nakładania cienkich powłok cynowych na złożone struktury, które mają 25 jedną powierzchnię z metalu na bazie aluminium i drugą powierzchnię z metalu na bazie żelaza. Zwłaszcza alkaliczne kąpiele zanurzeniowe cynowe nie pokrywają metali na bazie aluminium i żelaza, a tylko metale na bazie aluminium. Ponadto, adhezja cyny do metali na bazie alumi-

niem jest słaba i powłoki mają tendencję do tworzenia pęcherzy i łuszczenia się.

Stosowano z powodzeniem różne kwaśne cynowe kąpiele zanurzeniowe do osadzania cienkich warstw cyny na powierzchni jest tak zwane aluminium lub z jego stopu, jednakże próby nakładania cienkich warstw cyny na elementy o złożonej strukturze, które miały jedną powierzchnię z metalu na bazie aluminium, a drugą powierzchnię z metalu na bazie żelaza prowadziły do wytworzenia warstw, które nie przylegały dobrze do obu powierzchni metalicznych. Problem ten próbowano rozwiązać nakładając cynę na metaliczną powierzchnię na bazie aluminium metodą zanurzeniową, a na powierzchnię na bazie żelaza metodą galwaniczną. Jest to oczywiście sposób skomplikowany i trudny do stosowania.

Innym znanym sposobem osadzania cienkich warstw cyny na elementy, zbudowane całe z aluminium kontaktowego przeznaczone są do wyprzeznaczony do cynowania znajduje się zazwyczaj w bezpośrednim kontakcie z kawałkiem cyny lub cynku w roztworze. Metoda kontaktowa jest w istocie metodą elektrolityczną, w której zewnętrzne źródło prądu zastąpiono ogniwem galwanicznym. Jednakże, stosowanie konwencjonalnych kąpeli do platerowania kontaktowego do cynowania złożonych konstrukcji posiadających jedną powierzchnię metaliczną na bazie żelaza, a drugą na bazie aluminium prowadzi na ogół do otrzymania powłok o bardzo słabej jakości. Było to spowodowane faktem, że konwencjonalne kąpiele do platerowania kontaktowe. W sposobie tym przedmiot twarzania powłok na bardziej szlachetnych metalach.

Sposób według wynalazku eliminuje lub przynajmniej znacznie zmniejsza powyższe trudności znanych sposobów.

Sposób według wynalazku dotyczy nakładania cienkiej powłoki z cyny lub ze stopu cyny na powierzchni panewki o złożonej strukturze, którego posiada jedną odpowiednią powierzchnię z metalu na bazie aluminium i drugą odpowiednią powierzchnię z metalu na bazie żelaza. Ściśle mówiąc, sposób ten dotyczy jednoczesnego powlekania powierzchni panewki o złożonej strukturze, która jedna powierzchnia jest z metalu na bazie aluminium, a druga powierzchnia z metalu na bazie żelaza, przylegającą warstwą metalu na bazie cyny (mianowicie cyny lub stopu cyny).

Sposób ten polega na wprowadzeniu w kontakt panewki o złożonej strukturze z kwasem nieorganicznym, zawierającym jony fluorkowe, jony zawierające fluor lub ich mieszaniny, w celu zaktwowania metalu na bazie aluminium, następnie na zanurzeniu tak potraktowanego elementu w wodnej kąpeli zawierającej kwas nieorganiczny, źródło jonów fluorkowych, jonów zawierających fluor lub ich mieszanin oraz źródło jonów cynawych, przy czym jony cynawe obecne są w ilości od około 1 do około 75 g na litr, w ciągu okresu czasu, wystarczającego do spowodowania osadzania cyny jednocześnie na powierzchni z metalu na bazie aluminium przez wymianę jonów glinu na jony cyny oraz na powierzchni z metalu na bazie

żelaza za pomocą ognia galwanicznego, utworzonego pomiędzy metalem na bazie aluminium i metalem na bazie żelaza. Kąpiel platerująca ewentualnie zawiera ponadto środek przeciwutleniający.

Sposób według wynalazku stanowi jedyną metodę, umożliwiającą nakładanie cienkiej warstwy cyny na panewki o złożonej strukturze, składające się z podłoża stalowego i warstwy powierzchniowej z aluminium lub ze stopu aluminium. W sposobie tym istotne jest to, że panewkę o złożonej strukturze najpierw kontaktuje się z kwasem nieorganicznym, który zawiera jony fluorkowe, jony zawierające fluor lub ich mieszaniny w celu zaktwowania powierzchni aluminium lub stopu aluminium. Stosowana kąpiel platerująca musi zawierać kwas nieorganiczny, źródło jonów fluorkowych, jonów zawierających fluor lub ich mieszanin oraz źródło jonów cynawych, przy czym jony cynawe obecne są w kąpeli w ilości od około 1 do 75 g/litr. Jeżeli stężenie jonów cynawych utrzymuje się w powyższym zakresie, na eksponowanej powierzchni stalowej wytwarza się ciągła, przylegająca powłoka z cyny o grubości 0,000254-0,000762 cm, a na powierzchni aluminium lub stopu aluminium wytwarza się przylegająca osadzona warstwa cyny o grubości w przybliżeniu dwukrotnie większej. Stężenie jonów cynawych jest najbardziej krytycznym parametrem w sposobie według wynalazku. Jeżeli stężenie to jest zbyt duże, warstwa cyny powstająca na powierzchni aluminium lub jego stopu ma coraz większą grubość, a jej adhezja jest wyjątkowo wysoka, ale jednocześnie grubość i pokrycie warstwą cyny na stali spada do niebezpiecznie niskiego poziomu. Odwrotnie, jeżeli stężenie jonów cynawych jest zbyt niskie, adhezja cyny do aluminium lub jego stopu jest mierna i wytwarza się szorstka, ziarnista warstwa cyny. Oczywiście jest więc, że w celu otrzymania cienkiej powłoki cyny na panewce o złożonej strukturze sposobem według wynalazku, trzeba starannie regulować stężenie jonów cynawych w kąpeli platerującej.

Sposób według wynalazku stosuje się do wytwarzania cienkiej, przylegającej powłoki z cyny lub stopów cyny z innymi metalami, zwłaszcza z kadmem, cynkiem i ołowiem na panewce składającej się z aluminium lub jego stopu i z innego metalu bardziej szlachetnego niż aluminium, zwłaszcza z żelaza, w celu poprawienia jego wyglądu lub zabezpieczenia go przed korozją. Typowymi artykułami tego rodzaju są panewki o złożonej strukturze, opisane w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 4 069 369.

Sposób według wynalazku obejmuje co najmniej następujące etapy postępowania:

a) traktowanie lub kontaktowanie panewki o złożonej strukturze z kwasem nieorganicznym, zawierającym jony fluorkowe, jony zawierające fluor albo ich mieszaninę w celu zaktwowania metalu na bazie aluminium oraz

b) umieszczenie lub zanurzenie tak potraktowanej panewki o złożonej strukturze w wodnej kąpeli, zawierającej kwas nieorganiczny, źródło jonów fluorkowych, jonów zawierających fluor lub

ich mieszanin oraz źródło jonów cynawych, przy czym jony cynawe obecne są w ilości od około 1 do około 75 g/litr, w ciągu okresu czasu wystarczającego do osadzenia się cyny na eksponowanej powierzchni elementu o złożonej strukturze.

Korzystnie, stosuje się jeszcze dodatkowe etapy. Typowa korzystna sekwencja etapów przy nakładaniu cienkiej warstwy cyny na panewkę o złożonej strukturze (typu opisanego w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 4 069 369), składający się z podłoża stalowego, na którym znajduje się warstwa powierzchniowa na bazie aluminium, jest następująca:

a) odfuszczenie parą powierzchni panewki w rozpuszczalniku typu chlorowanego węglowodoru, takim jak czterochloroetylen,

b) dalsze oczyszczanie elementu w wodnym alkalicznym roztworze, takim jak wodny roztwór Na_3PO_4 i Na_2CO_3 ,

c) płukanie wodą tak oczyszczonego przedmiotu,

d) namaczanie panewki w wodnym roztworze kwasu, takim jak 10% kwas siarkowy, w podwyższonej temperaturze, np. 60°C w celu usunięcia tlenków, które mogą znajdować się na podłożu stalowym,

e) płukanie wodą tak potraktowanego przedmiotu,

f) kontaktowanie elementu z wodnym roztworem kwasu nieorganicznego, zawierającego jony fluorowe, jony zawierające fluor lub ich mieszaninę, np. z 5% kwasu fluorowodorowego w celu zaktywowania warstwy powierzchniowej na bazie aluminium,

g) płukanie aktywowanego przedmiotu,

h) zanurzenie panewki w wodnej kąpeli platerującej, zawierającej kwas nieorganiczny, źródło jonów fluorkowych, jonów zawierających fluor lub ich mieszanin oraz źródło jonów cynawych, przy czym jony cynawe obecne są w ilości od około 1 do około 75 g/litr, w ciągu okresu czasu wystarczającego do osadzenia się cyny na eksponowanej powierzchni panewki oraz

i) usunięciu przedmiotu z kąpeli platerującej i wypłukanie go.

W pewnych przypadkach pocynowany przedmiot zanurza się następnie w wodnym roztworze $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w celu osadzenia warstwy chromianu na cynie, co powoduje, że platerowany przedmiot staje się odporny na odciski palców. W praktyce przed kontaktowaniem panewki o złożonej strukturze ze źródłem jonów fluorkowych, jonów zawierających fluor lub ich mieszanin, panewkę wprowadza się w kontakt z kwasem w celu oczyszczenia powierzchni z metalu na bazie żelaza.

Powyższy opis ma charakter ogólny i zależnie od rodzaju traktowanego przedmiotu mogą być wprowadzane pewne zmiany do sposobu. Tak np. przy pewnych stopach aluminium można stosować roztwór oczyszczający, np. mieszaninę 1:1 kwasu azotowego lub kwasu chromowego z kwasem siarkowym. Ponadto, przy pewnych stopach aluminium, zanurzenie przedmiotu w roztworze środka zwilżającego bezpośrednio przed zanurzeniem go w kąpeli platerującej polepsza adhezję. Jak już wspomniane, etap traktowania pocynowanego prze-

dmiotu roztworem zawierającym chrom można wyeliminować.

W praktyce, istotną cechą sposobu według wynalazku jest fakt, że panewkę o złożonej strukturze trzeba traktować kwasem nieorganicznym, który zawiera jony fluorkowe, jony zawierające fluor lub ich mieszaninę w celu zaktywowania powierzchni metalicznej na bazie aluminium. Typowymi kwasami tu stosowanymi są kwas fluorowodorowy i kwas (cztero) fluoro- borowy lub ich mieszaniny. Można stosować też inne kwasy nieorganiczne zawierające jony fluorkowe, jony zawierające fluor lub ich mieszaniny, ale jak stwierdzono, powyższe dwa kwasy są szczególnie skuteczne. Czas trwania kontaktu przedmiotu z kwasem nieorganicznym może być różny. Istotnym warunkiem jest aby czas ten był wystarczająco długi do zaktywowania aluminium lub jego stopu, tak aby warstwa cyny mogła dobrze przylegać.

Kąpiel platerująca stosowana w sposobie według wynalazku może w praktyce zawierać każdy z niżej podanych składników, w podanych ilościach. Poniżej przedstawiono typowe korzystne składniki kąpeli stosowanych praktycznie w sposobie według wynalazku, gdy żadaną powłoką jest powłoka z czystej cyny.

0 — 30 g/l kwasu borowego

0 — 150 g/l kwasu fluorowodorowego

0 — 150 g/l kwasu siarkowego

0 — 150 g/l kwasu (cztero)fluoroborowego

1 — 75 g/l cyny w postaci jonów cynawych

0 — 8 g/l przeciwutleniacza

ewentualnie powyżej 0,1 g/l niejonowego środka ewentualnie powyżej 0,1 g/l niejonowego środka

0 — 0,5 g/l środka oczyszczającego ziarna

powyżej 1,0 g/l jonów fluorkowych, jonów zawierających fluor lub ich mieszanin.

W przypadku, gdy osadza się warstwę stopu cyna-kadm na powierzchni elementu, powyższa kąpiel może zawierać do 75 g/l jonów kadmu. Podobnie, przy osadzaniu stopu cyna-olów, kąpiel może zawierać do 75 g/l jonów ołowiu. Jednak w tym ostatnim przypadku kąpiel nie może zawierać jonów siarczanowych. Dalej, przy osadzeniu stopu cynk-kadm kąpiel może zawierać do 75 g/l jonów cynku.

Typowa kąpiel dla platerowania jest następująca:

0 — 85 g/l kwasu siarkowego

3 — 90 g/l kwasu (cztero)fluoroborowego

8 — 13 g/l cyny w postaci jonów cynawych

3 — 5 g/l hydrochinonu

Korzystnie kąpiel taka zawiera dodatkowo 1-2 g/l środka zwilżającego lub co najmniej 1 g/l jonów cynku lub co najmniej 1 g/l jonów ołowiu lub co najmniej 1 g/l jonów kadmu.

Typowa kąpiel do platerowania stopem cyna-cynk jest następująca:

0—88 g/l kwasu siarkowego

3—200 g/l kwasu (cztero)fluoroborowego

0—8 g/l hydrochinonu

1,7—120 g/l glikonianu sodu

1—75 g/l jonów cynawych i

1—75 g/l tlenku cynku

pH kąpeli reguluje się na od około 2,5 do nieco powyżej 7. Kąpiel ta zawiera korzystnie dodatkowo do około 4 g/l środka powierzchniowo czynnego.

Typowa kąpiel do platerowania stopem cyna-
-ołów jest następująca:

3—200 g/l kwasu (cztero)fluoroborowego

1—75 g/l jonów cynawych

0—8 g/l hydrochinonu i

7—75 g/l jonów ołowiu

Korzystnie kąpiel ta zawiera dodatkowo do 4 g/l środka powierzchniowo czynnego.

Typowa kąpiel do platerowania stopem cyna-
-kadm jest następująca:

0—85 g/l kwasu siarkowego

3—90 g/l kwasu (cztero)fluoroborowego

0—8 g/l hydrochinonu

1—75 g/l jonów cynawych

0,1—75 g/l jonów kadmu

Kąpiel platerująca może także mieć następujący skład:

0—85 g/l kwasu siarkowego

3—5 g/l kwasu (cztero)fluoroborowego

8—13 g/l cyny w postaci jonów cynawych

3—5 g/l hydrochinonu

Dodatkowo kąpiel taka może zawierać 1-2 g/l środka powierzchniowo czynnego.

Jak wspomniano, istotne jest aby kąpiel platerująca zawierała kwas nieorganiczny. W praktyce dla uzyskania dobrych efektów potrzebne jest minimum 20 g/l kwasu fluorowodorowego, kwasu (cztero)fluoroborowego lub kombinacji kwasów siarkowego i (cztero)fluoroborowego i/lub fluorowodorowego. Jednakże najważniejszą sprawą jest, aby kąpiel miała charakter kwaśny.

Warunek, aby kąpiel zawierała źródło jonów fluorkowych, jonów zawierających fluor lub ich mieszaniny, może być spełniany w różny sposób. Najpraktyczniej stosuje się w kąpeli albo kwas fluorowodorowy albo kwas (cztero)fluoroborowy.

Jony cynawe do kąpeli korzystnie stosuje się w postaci rozpuszczalnej soli lub roztworu, siarczanu cynawego lub (cztero)fluoroboranu cynawego.

Jako przeciwutleniacze korzystnie stosuje się do kąpeli związki aromatyczne z grupami hydroksy. Przykładami takich związków są rezorcyna, hydrochinon, pirokatechina, aminofenol itp. Przeciwyutleniacze opóźniają prędkość utleniania się jonów cynawych do cynowych. Cyna w postaci jonów cynowych ani nie bierze udziału ani nie szkodzi działaniu kąpeli, jednakże stężenie jonów cynowych musi się utrzymywać w wyżej podanym zakresie. Korzystnym zakresem stężenia jonów cynawych jest od około 1 do około 35 g/l.

Jako niejonowe środki powierzchniowo czynne (środki zwilżające) korzystnie w ilości 1-2 g/l wodnej kąpeli stosuje się produkty reakcji tlenku etylenu i nonynofenolu. Można jednakże stosować i inne niejonowe środki powierzchniowo czynne, odpowiednie do kąpeli platerującej. Tego rodzaju środki powierzchniowo czynne lub zwilżające są dobrze znane.

Ponadto, stosuje się środki do oczyszczania ziarn, takie jak żelatyna lub hydrolizowany klej, dodatki te jednak nie mają istotnego znaczenia dla działania kąpeli.

5 Stopy cyny z metalami takimi jak kadm, cynk i ołów można nakładać stosując wyżej opisane typy kąpeli i dodając do nich rozpuszczalne sole metalu do wytworzenia stopu, takie jak siarczan, (cztero)fluoroboran, tlenek lub węglan w takiej

10 ilości, aby wytworzyć stężenie rzędu ok około 0,1 do około 75 g/l tego metalu.
Czas trwania etapu zanurzenia zmienia się w zależności od typu i grubości nakładanej powłoki z metalu lub stopu. W praktyce zadowalające powłoki otrzymywano stosując kąpiel o wyżej opisanym typie i czasie zanurzenia rzędu 3—4 minut w temperaturze pokojowej.

Następujące przykłady bliżej ilustrują sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

20 **Przykład I.** Panewkę (typu opisanego w opisie patentowym St. Zjedn. Am. 4 069 369) posiadającą podłoże lub podstawę stalową oraz nałożoną na nią warstwę powierzchniową ze stopu aluminium powlekano cienką warstwą cyny, stosując następujący sposób postępowania:

25 a) odfuszczenie parowe czterochloroetylenem

b) oczyszczanie przez namaczanie w alkalicznym roztworze, mianowicie w wodnym roztworze 20 g/l Na_3PO_4 i 20 g/l Na_2CO_3 , w ciągu około 2 min.

30 c) płukanie wodą

d) namaczanie w wodnym roztworze 10% H_2SO_4 w temperaturze 65,5°C, w ciągu około 3 min.

e) płukanie wodą

f) namaczanie w ciągu 0,5 min. w wodnym roztworze 5% kwasu fluorowodorowego

35 g) płukanie wodą

h) zanurzenie na 3 min. w kąpeli platerującej, zawierającej 50-65 g/l kwasu siarkowego, 3-5 g/l kwasu (cztero)fluoroborowego, 15-25 g/l siarczanu cynawego (8-13 g/l cyny w postaci jonów cynawych), 3-5 g/l hydrochinonu i 1-2 g/l środka zwilżającego (IGEPAL CO-880, wytwarzany przez GAF Corp.), który stanowi biodegradowy się, niejonowy środek powierzchniowo czynny typu polialkilofenoksy (oksyetyleno) etanolu

i) płukanie wodą

j) zanurzenie w wodnym roztworze około 0,25 g/l $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w temperaturze około 76,6°C w ciągu 0,5 min.

50 k) usuwanie z roztworu i suszenie

Wytworzoną powłokę badano metalograficznie i stwierdzono ściśle przyleganie osadzonej cyny na całej powierzchni.

55 **Przykład II.** Panewkę opisaną w przykładzie I powlekano cienką warstwą stopu cyna-cynk w następujący sposób:

a) odfuszczenie parowe czterochloroetylenem

60 b) oczyszczenie przez namaczanie w roztworze alkalicznym, mianowicie w wodnym roztworze 20 g/l Na_3PO_4 i 20 g/l Na_2CO_3 , w ciągu około 2 min.

c) płukanie wodą

d) namaczanie w ciągu 0,5 min w wodnym roztworze 5% kwasu fluorowodorowego

e) płukanie wodą

f) zanurzanie w ciągu 3 minut w kąpeli platerującej zawierającej 80 ml/l kwasu (cztero)fluoroborowego, 2 g/l środka powierzchniowo czynnego, 4 g/l hydrochinonu, 19 g/l glikonianu sodu, 18 g/l siarczynu cynawego, 25 g/l ZnO_2 (w postaci rozpuszczalnej soli cynku), przy pH około 3,5 oraz g) usuwanie z kąpeli i płukanie wodą.

Panewkę powleczoną jak opisano powyżej zbadał metalograficznie, stwierdzono wytworzenie ciągłej, przylegającej powłoki na powierzchni ze stopu o składzie około 80% cyny — 20% cynku.

Przykład III. Panewkę opisaną w przykładzie I powlekano cienką przylegającą warstwą stopu cyna-olów jak następuje:

- a) odtłuszczanie parowe czterochloroetylenem
- b) oczyszczanie przez namaczanie w wodnym roztworze alkalicznym o składzie 20 g/l Na_3PO_4 i 20 g/l Na_2CO_3 w ciągu około 2 min
- c) płukanie wodą
- d) namaczanie w wodnym roztworze 10% kwasu siarkowego w temperaturze 65,5°C w ciągu 3 min
- e) płukanie wodą
- f) namaczanie w ciągu 0,5 min w wodnym roztworze 5% kwasu fluorowodorowego
- g) płukanie wodą
- h) zanurzenie na 5 min w kąpeli platerującej, zawierającej 40 g/l kwasu (cztero)fluoroborowego, 2 g/l jonów cynawych (w postaci (cztero)fluoroboranu cynawego), 4 g/l hydrochinonu, 18 g/l jonów ołowiu (w postaci (cztero)fluoroboranu ołowiu) i 2 g/l niejonowego środka zwilżającego
- i) usunięcie z kąpeli i płukanie wodą.

Powleczoną panewkę badano metalograficznie i stwierdzono, że jest kompletnie powleczona cienką warstwą stopu o składzie 12% cyny — 88% ołowiu.

Przykład IV. Panewkę typu opisanego w przykładzie I powleczono powłoką ze stopu cyna-kadm w następujący sposób:

- a) odtłuszczanie parowe czterochloroetylenem
- b) oczyszczanie przez namaczanie w wodnym roztworze alkalicznym o składzie 20 g/l Na_3PO_4 i 20 g/l Na_2CO_3 w ciągu około 2 min.
- c) płukanie wodą
- d) namaczanie w wodnym roztworze 10% kwasu siarkowego w temperaturze 65,5°C w ciągu około 3 min
- e) płukanie wodą
- f) namaczanie w ciągu 0,5 min w wodnym roztworze 5% kwasu fluorowodorowego
- g) płukanie wodą
- h) zanurzenie w ciągu 3 min w kąpeli platerującej, zawierającej 75 ml/l kwasu siarkowego, 5 g/l kwasu (cztero)fluoroborowego, 25 g/l siarczynu cynawego, 5 g/l (cztero)fluoroboranu kadmu, 4 g/l hydrochinonu i 2 g/l niejonowego środka powierzchniowo czynnego
- i) usuwanie z kąpeli i płukanie wodą

Tak powleczoną panewkę badano metalograficznie i stwierdzono, że wytworzyła się przylegająca powłoka ze stopu o składzie około 95% cyny — 5% kadmu.

Pomimo, że sposób według wynalazku opisano w odniesieniu do panewki o złożonej strukturze, składającego się ze stalowego podłoża i powierzch-

niowej warstwy aluminium lub stopu aluminium, należy stwierdzić, że można również platerować tym sposobem panewki składające się wyłącznie z aluminium i stopu aluminium. Tak powlezione panewki są odporne na korozję i mają lepszy wygląd.

Poniższy przykład V przedstawia typowy sposób nakładania powłoki na element z podłożem aluminium.

Przykład V. Panewkę ze stopu aluminium o składzie 85% aluminium, 4% krzemu, 8,5% ołowiu, 1,5% cyny i 1,0% miedzi powleczono cyną w następujący sposób:

- a) odtłuszczanie parowe czterochloroetylenem
- b) oczyszczanie przez namaczanie w wodnym roztworze alkalicznym o składzie 20 g/l Na_3PO_4 i 20 g/l Na_2CO_3 w ciągu około 2 min
- c) płukanie wodą
- d) namaczanie w wodnym roztworze 10% kwasu siarkowego w temperaturze 65,5°C w ciągu około 3 min
- e) płukanie wodą
- f) namaczanie w ciągu 0,5 min w wodnym roztworze 5% kwasu fluorowodorowego
- g) płukanie wodą
- h) zanurzenie w ciągu 3 min w kąpeli platerującej, zawierającej 50-85 g/l kwasu siarkowego, 3-5 g/l kwasu (cztero)fluoroborowego, 15-25 g/l siarczynu cynawego (8-13 g/l cyny w postaci jonów cynawych), 3-5 g/l hydrochinonu i 1-2 g/l środka zwilżającego (IGEPAL CO-880, wytwarzany przez GAF Corp.)
- i) płukanie wodą
- j) zanurzenie w wodnym roztworze około 25 g/l $Na_2Cr_2O_7$ w temperaturze około 76,6°C w ciągu 0,5 min oraz
- k) usunięcie z roztworu i suszenie.

Powyżej opisano korzystne postacie wynalazku, oczywiście jest jednak dla fachowców, że można tu wprowadzić różne zmiany i modyfikacje, które nie wykraczają poza zakres i istotę wynalazku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób powlekania powierzchni panewki o złożonej strukturze, posiadającej jedną powierzchnię z metalu na bazie aluminium i drugą powierzchnię z metalu na bazie żelaza, przylegającą warstwą metalu na bazie cyny, przy czym powlekanie obu części powierzchni następuje jednocześnie, **znamienny tym**, że panewkę wprowadza się w kontakt z kwasem nieorganicznym, zawierającym jony fluorkowe, jony zawierające fluor lub ich mieszaniny aktywujące powierzchnię metalu na bazie aluminium, następnie zanurza się panewkę w wodnej kąpeli platerującej, zawierającej kwas nieorganiczny, źródło jonów fluorkowych, jonów zawierających fluor lub ich mieszanin, źródło jonów cynawych, przy czym jony cynawe obecne są w kąpeli w ilości rzędu od 1 do 75 g/litr oraz ewentualnie środek przeciwutleniający w ciągu okresu czasu wystarczającego do spowodowania jednoczesnego osadzania się cyny na powierzchni z metalu na bazie aluminium przez wymianę jonów glinu na jony cyny i na powierzch-

ni z metalu na bazie żelaza za pomocą ogniwa galwanicznego, wytworzonego pomiędzy metalem na bazie aluminium i metalem na bazie żelaza.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwas nieorganiczny stosuje się kwas fluorowodorowy, (cztero)fluoroborowy lub ich mieszaniny.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się jony cynawe w ilości rzędu od około 1 do około 35 g/l.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kąpiel platerującą, zawierającą 0-85 g/l kwasu siarkowego, 3-90 g/l kwasu (cztero)fluoroborowego, 8-13 g/l cyny w postaci jonów cynawych i 3-5 g/l hydrochinonu.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się wodną kąpiel zawierającą dodatkowo 1-2 g/l środka zwilżającego.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kąpiel zawierającą dodatkowo co najmniej 1 g/l jonów cynku.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się wodną kąpiel zawierającą dodatkowo co najmniej około 1 g/l jonów ołowiu.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kąpiel zawierającą dodatkowo co najmniej około 0,1 g/l jonów kadmu.

9. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się wodną kąpiel platerującą o wartości pH powyżej około 2,5, zawierającą 0-88 g/l kwasu siarkowego, 3-200 ml/l kwasu (cztero)fluoroborowego, 0-8 g/l hydrochinonu, 1,7-120 g/l glikonianu

sodu, 1,75 g/l jonów cynawych i 1-75 g/l tlenku cynku.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że stosuje się kąpiel zawierającą dodatkowo do około 4 g/l środka powierzchniowo czynnego.

11. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że stosuje się kąpiel platerującą zawierającą 3-200 g/l kwasu (cztero)fluoroborowego, 1-75 g/l jonów cynawych, 0-8 g/l hydrochinonu i 1-75 g/l jonów ołowiu.

12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że stosuje się kąpiel zawierającą dodatkowo do 4 g/l środka powierzchniowo czynnego.

13. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stosuje się wodną kąpiel platerującą zawierającą 0-85 g/l kwasu siarkowego, 3-90 g/l kwasu (cztero)fluoroborowego, 0-8 g/l hydrochinonu, 1-75 g/l jonów cynawych i 0,1-75 g/l jonów kadmu.

14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że panewkę zanurza się w kąpieli platerującej zawierającej 50-85 g/l kwasu siarkowego, 3-5 g/l kwasu (cztero)fluoroborowego, 8-13 g/l cyny w postaci jonów cynawych i 3-5 g/l hydrochinonu.

15. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że stosuje się kąpiel platerującą zawierającą dodatkowo od około 1 do około 2 g/l środka powierzchniowo czynnego.

16. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed kontaktowaniem panewki ze źródłem jonów fluorkowych, jonów zawierających fluor lub ich mieszanin, panewkę tę wprowadza się w kontakt z kwasem w celu oczyszczania powierzchni z metalu na bazie żelaza.