

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

75475

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 48b,3/00

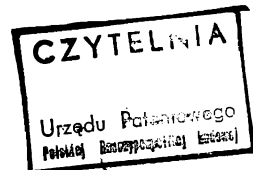
Zgłoszono: 28.04.1972 (P. 155 036)

Pierwszeństwo: _____

MKP C23c 3/00

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.02.1975



Twórcy wynalazku: Zbigniew Kurzawa, Marian Ziętkiewicz

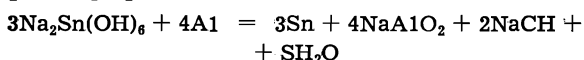
Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Poznańska, Poznań
(Polska)

Kąpiel do chemicznego cynowania aluminium i jego stopów

1

Przedmiotem wynalazku jest kąpiel do chemicznego cynowania aluminium i jego stopów.

Znana jest kąpiel do chemicznego cynowania aluminium i jego stopów, którą prowadzi się w temperaturze od 50 do 95°C przy zasadowości o pH wyższym niż 12,0. W skład kąpeli wchodzi cynian sodowy oraz wodorotlenek sodu lub potasu, który zapobiega hydrolizie cynianu oraz rozpuszcza glin przeprowadzając go do roztworu, a na jego miejsce kontaktowo wydziela się cyna. W wyniku reakcji tworzy się wodorotlenek sodu, którego stężenie wzrasta sukcesywnie w miarę przebiegu procesu:



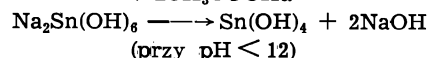
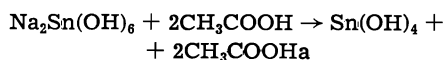
Wzrastające stężenie wodorotlenku sodu podczas pracy kąpeli ma decydujący wpływ na szybkość procesu cynowania oraz jakość powłoki i zależy od temperatury procesu, powierzchni pokrywanej, stężenia komponentów oraz czasu zanurzenia.

Minimalne stężenie wolnych jonów OH^- w kąpeli powinno być tak dobrane, aby uzyskać pożądaną grubość powłoki oraz nie dopuścić do hydrolizy cynianu. Graniczne stężenie wolnych jonów OH^- określa maksymalna grubość powłoki cynowej oraz jej przyczepność do podłoża.

Znana jest technologia, w której regulacja stężenia wolnych jonów OH^- odbywa się za pomocą kwasu octowego. Neutralizacja kwasem octowym jest niepraktyczna ze względu na miejscowe prze-

2

kwasywanie alkalicznego roztworu cynianu. Nadmiar kwasu octowego natychmiast reaguje z cynianem sodowym oraz obniża lokalnie pH poniżej 12, co powoduje wytwarzanie osadu wodorotlenku cyny zgodnie z równaniami:



Większa ilość kwasu octowego tworzy nadto bufor octanowy, którego pH jest poniżej 5,6 co prowadzi do rozpadu cynianu jak wyżej. Wytwarzający się osad wodorotlenku cynowego $\text{Sn}(\text{OH})_4$ w kąpeli o podwyższonej temperaturze jest niewskazany, ponieważ przylega do powłoki tworząc plamy, które mogą być źródłem korozji w tych miejscach, a ponadto obniża się stężenie cynianu w kąpeli.

Znana jest również technologia, w której regulacja stężenia wolnych jonów OH^- odbywa się za pomocą polifosforanów. Wymaga ona dużych stężeń polifosforanów, które z kolei uniemożliwiają pokrywanie cyną stopów aluminium o dużej zawartości miedzi oraz obniżają żywotność kąpeli z powodu wydzielania osadu wodorotlenku cynowego.

Celem wynalazku jest usunięcie znanych wad i niedogodności występujących w procesie cynowania, a zadaniem technicznym opracowanie kąpeli do chemicznego cynowania aluminium i jego sto-

3

pów, w której regulacja stężenia wolnych jonów OH^- odbywa się za pomocą standardowego buforu składającego się z mieszaniny kwasów ortofosforowego, borowego, octowego oraz wodorotlenku sodu o pH wyższym niż 8,5.

Kąpiel do cynowania chemicznego aluminium i jego stopów zawiera cynian sodowy lub potasowy, standardowy bufor składający się z mieszaniny kwasów: fosforowego, borowego, octowego oraz wodorotlenek sodowy wraz z etylenodwuaminą jako inhibitor. Kąpiel przygotowujemy przez zmieszanie dwóch osobno przygotowanych roztworów. Pierwszy to roztwór chlorku cynawego o stężeniu $30 \div 70$ g/l, a drugi to roztwór zawierający wodorotlenek sodu lub potasu o stężeniu $25 \div 70$ g/l, kwas ortofosforowy, borowy i octowy o stężeniu od $5 \cdot 10^{-3}$ do $2 \cdot 10^{-2}$ m/l. Podczas zlewania obu roztworów intensywnie mieszanych powietrzem należy dodać 30 procentowej wody utlenionej w celu utlenienia do Sn(IV) oraz etylenodwuaminę o stężeniu $0,005 \div 0,1$ m/l.

W miarę tworzenia się powłoki następuje ubytek cyny w kąpeli i również obniżanie stężenia składników kąpeli wskutek wynoszenia cieczy przez elementy pokrywane. W celu przedłużenia czasu pracy kąpeli, należy ją cyklicznie uzupełniać roztworem o następującym składzie:

$\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ — 96%

etylenodwuamina — 3%

$\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_3\text{BO}_3, \text{CH}_3\text{COOH}$ — 1%

Przykład: w 350 ml wody rozpuścić 80 g chlorku cynawego. Do drugiego naczynia wlać 350 ml wody, dodać 62,5 g wodorotlenku sodu, 1,2 g kwasu fosforowego o gęstości $1,7 \text{ g/cm}^3$, 0,9 g kwasu borowego i 0,9 g kwasu octowego „lcdowatego”. Do tak przygotowanej mieszaniny wlewać, intensywnie mieszając, przygotowany roztwór

4

chlorku cynawego, uzupełniając, w trakcie dodawania, 30 procentową wodę utlenioną do momentu całkowitego utlenienia cyny Sn(II). Po wymieszaniu roztworów uzupełnić wodą do 1,5 l, dodając uprzednio 2 g etylenodwuaminy. Próbki aluminium należy odtłuścić w parach rozpuszczalników organicznych na przykład trójchloroetylenie (tri), następnie w kąpeli o składzie 30 g/l węglanu sodowego i 30 g/l ortofosforanu sodowego o temperaturze 80°C . Następnie płukać w zimnej wodzie, wytrawić w roztworze kwasu azotowego $1 \div 3$, ponownie wypłukać w bieżącej wodzie i zanurzyć w kąpeli cynianowej podgrzanej do temp. 60°C na $1 \div 4$ minut. Po wyjęciu z kąpeli element opłukać w ciepłej wodzie.

Powłoki cynowe na aluminium i jego stopach uzyskane według tego wynalazku z alkalicznej kąpeli cynianowej charakteryzują się jasną powłoką bez smug, o wyglądzie półmatowym. Zaletą kąpeli jest duża stabilność oraz minimalna ilość osadu tworząca się podczas cynowania.

Zastrzeżenie patentowe

Kąpiel do chemicznego cynowania aluminium i jego stopów otrzymana przez zmieszanie roztworu chlorku cynawego o stężeniu od 30 do 70 g/l oraz drugiego roztworu zawierającego wodorotlenek sodu lub potasu o stężeniu 25 do 70 g/l, **znamienna tym**, że drugi roztwór zawiera oprócz wodorotlenku sodu lub potasu dodatkowo kwas ortofosforowy, borowy i octowy o stężeniu od $5 \cdot 10^{-3}$ do $2 \cdot 10^{-2}$ m/l, przy czym przy zlewaniu obu roztworów i ich intensywnym mieszanym powietrzem dodaje się 30 procentowej wody utlenionej oraz etylenodwuaminy o stężeniu $5 \cdot 10^{-3}$ do $1 \cdot 10^{-1}$ m/l.