

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Egz. SŁUŻBOWY

OPIS PATENTOWY

65575

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 12.XII.1968 (P 130 549)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.VII.1972

Kl. 48d¹, 15/00

MKP C23f 15/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Tadeusz Biestek, Elżbieta Kilińska

Właściciel patentu: Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa (Polska)

Sposób zabezpieczania przed korozją stopów cynku typu Znal

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób zabezpieczania przed korozją stopów cynku typu Znal.

Stopy cynku, a szczególnie stopy typu Znal mają stosunkowo niską odporność na działanie korozji, zwłaszcza w warunkach klimatu tropikalnego.

Istnieje szereg sposobów kąpieli, których stosowanie pozwala w pewnym stopniu uodpornić wyroby ze stopów cynku na działanie korozji w różnych specyficznych warunkach narażeń korozyjnych, przy czym okazało się, że powłoka chromianowa jest najkorzystniejsza w przypadkach ochrony przed korozją. Ponieważ okazało się również, że ochrona antykorozyjna, szczególnie w przypadku stopów cynku, zależy głównie od właściwego współdziałania operacji oczyszczania i operacji zabezpieczania powierzchni, zagadnienie ochrony antykorozyjnej stopów cynku musi być traktowane łącznie, gdyż bez właściwego oczyszczenia i uaktywnienia powierzchni wyrobów ze stopów cynku, szczególnie w przypadku Znal, powierzchnia wyrobu nie będzie zdolna we właściwym stopniu do reakcji z roztworem stosowanym do chromianowania.

Znane sposoby przygotowania powierzchni stopów cynku polegają na odtłuszczeniu elektrochemicznym prowadzonym w temperaturze 60—80°C przy stosowaniu składników kąpieli zebranych w tablicy, opracowanej na podstawie receptur po-

2

Tablica 1

	Składnik lub parametr	Receptura		
		I	II	III
	1	2	3	4
5	Fosforan trójsodowy uwodniony	30 g/l	30 g/l	
10	Czteroboran sodowy uwodniony		60 g/l	
	Zwilżacz		0,5 g/l	0,01—0,02 g/l
	Wodorotlenek sodowy	58 g/l		
	Cyjanek sodowy	10 g/l		
15	Kwas etylenodwu- aminocztworowy	2 g/l		
	Węglan sodowy		30 g/l	
	Metakrzemian potasowy uwodniony			60 g/l
20	Wodorotlenek potasowy			30 g/l
	Cyjanek potasowy			10 g/l
25	Temperatura	20°C	60—70°C	35—50°C
	Gęstość prądu A/dm ²	3—5	3—5	
	Napięcie			6V
	pH	12,5—13	9,5—10,5	12—12,5
30	Czas trwania: sekundy		20—30	max. 60

danych w dziele Dettner/Elze: Handbuch der Galvanotechnik, t. 1, cz. 2.

Z zestawienia tego wynika, że w kąpeli zawierającej cyjanek sodowy można prowadzić również proces w temperaturze pokojowej, jednak ze względu na toksyczność cyjanku proces ten został praktycznie wyeliminowany z eksploatacji.

Chromianowanie natomiast przeprowadza się w kąpielach, w których zastosowano, albo jony chromu 6-wartościowego i 3-wartościowego, przy czym chrom 3-wartościowy wprowadza się w postaci siarczany chromowego, a chrom 6-wartościowy w postaci CrO_3 przy ustalonym stosunku jonów Cr^{6+} i Cr^{3+} w granicach około 7,0, 0,2—0,5, 1—3 lub też około 0,3, albo kwas borowy i sole chromowe oraz dodatki w postaci fluorokrzemianu lub fluorokrzemianu i kwasu azotowego, lub chlorku sodowego i kwasu azotowego oraz jony molibdenianów, wolframianów, wanadianów, fosforanów lub ich mieszanin, albo też wodny roztwór pozbawiony chromianów zawierający dowolny metal za wyjątkiem pierwiastków z grupy I układu okresowego związanych w sposób kompleksowy ze związkami organicznymi, przy czym przedmiot wyjęty z tej kąpeli spłukuje się roztworem zawierającym jony Cr^{3+} , cynk, albo tlenek cynku i CrO_3 z dodatkiem kwasu fluorokrzemowego i kwasu solnego, lub fluorotytanianu cynku i kwasu solnego, lub fluoroboranu cynku, chromianu cynku i chlorku cynku.

Drugą grupę znanych kąpeli stanowią zestawy ujęte w dziele Tadeusza Biestka i Jerzego Webera: Powłoki konwersyjne, w tablicach II-17 i II-18 o składach przedstawionych niżej:

Tablica 2

Składnik	Zawartość		
	I	II	III
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ g/l	220	150	200
CrO_3 g/l	30	50	10
H_2SO_4 g/l	12	10	5

Wyżej przedstawione sposoby i kąpiele dają odporność rzędu 6—8 razy większą od odporności niepokrytego materiału podłoża, jednak ogólnie biorąc mają za wysokie stężenia i są prowadzone w podwyższonych temperaturach, co w normalnych warunkach produkcyjnych prowadzi do dużej ilości braków wynikających z przetrawienia wierzchniej warstwy przedmiotu, której pozostawienie ma decydujące znaczenie w eksploatacji przedmiotu, lub niewłaściwego przylegania warstwy chromianowej.

Celem wynalazku jest sposób zabezpieczania przed korozją stopów cynku typu Znal pozbawiony wyżej wymienionych niedogodności i wad.

Przeprowadzone badania wykazały, że postawione zadanie może być rozwiązane, jeżeli w procesie odtłuszczania w zestawionej według wynalazku kąpeli zawierającej wodorotlenek sodowy, fosforan sodowy i krzemian sodowy w temperaturze 20°C zastosuje się najpierw odtłuszczanie katodowe przez 3—5 minut, a następnie anodowe przez 20—30 sekund, to po przeniesieniu przed-

miotów opłukanych do kąpeli do chromianowania, zawierającej dwuchromian sodowy, kwas chromowy, chlorek sodowy i kwas siarkowy, otrzymuje się powłokę chromianową, wykazującą odporność 13 razy większą od odporności uzyskanej znany-
nymi sposobami.

Sposób zabezpieczania przed korozją stopów cynku typu Znal polega na tym, że przedmioty tego stopu zanurza się do kąpeli odtłuszczającej składającej się z wodorotlenku sodowego w ilości 3—10% wagowych, fosforanu sodowego w ilości 1—3% wagowych i krzemianu sodowego w ilości 0,1—0,25% wagowych, znajdującej się w temperaturze 20°C i odtłuszcza katodowo przez 3—5 minut, a następnie anodowo przez 20—30 sekund, wyjmując i płucze. Wyplukane wyroby przed operacją chromowania poddaje się trawieniu w rozcieńczonym kwasie siarkowym o stężeniu 0,5—1% wagowych przez 30—45 sekund. Po wyplukaniu wyroby przenosi się na 8—12 sekund do kąpeli chromianowej zawierającej 18—20% wagowych dwuchromianu sodowego, 3—5% wagowych kwasu chromowego, 1,5—2,5% wagowych chlorku sodowego i 1—2% wagowych kwasu siarkowego, wyjmując i płucze w strumieniu zimnej wody.

Przykład: Do kąpeli odtłuszczającej zawierającej 6% wagowych wodorotlenku sodowego, 2% wagowych fosforanu trójsodowego i 0,7% krzemianu sodowego o temperaturze 20°C zanurzono wsad przedmiotów ze stopu Znal i odtłuszczono katodowo przez 3 minuty, a następnie anodowo przez 25 sekund. Wyroby po wyjęciu opłukano i przeniesiono do kąpeli zawierającej 0,6% wagowych kwasu siarkowego dla wytrawienia na przeciąg 35 sekund. Po wyjęciu i opłukaniu przeniesiono przedmioty do kąpeli chromianowej o składzie wagowym 18% dwuchromianu sodowego, 4% kwasu chromowego, 2% chlorku sodowego i 1% kwasu siarkowego przy pH 1,0 i wytrzymało przez 10 sekund.

Przedmioty poddane tej obróbce były wstawione do komory korozyjnej i wykazały odporność rzędu 12 razy większą od tych samych przedmiotów obrabianych w znanych kąpielach.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób zabezpieczania przed korozją stopów cynku typu Znal przez odtłuszczanie elektrochemiczne i chromianowanie, **znamienny tym**, że wyroby z tego stopu zanurza się do kąpeli odtłuszczającej o temperaturze 20°C, składającej się z 3—10% wagowych wodorotlenku sodowego, 1—3% wagowych fosforanu sodowego, 0,1—0,25% wagowych krzemianu sodowego, znajdującej się w temperaturze 20°C i odtłuszcza katodowo przez 3—5 minut, a następnie anodowo przez 20—30 sekund, wyjmując i płucze oraz poddaje trawieniu w roztworze zawierającym 0,5—1% wagowego kwasu siarkowego przez 30—40 sekund, a po wyjęciu i przepłukaniu przenosi na 8—12 sekund do kąpeli chromianowej zawierającej wagowo 18—20% dwuchromianu sodowego, 3—5% kwasu chromowego, 1,5—2,5% chlorku sodowego i 1—2% kwasu siarkowego, wyjmując i płucze w strumieniu zimnej wody.