

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 245761 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440105**

(22) Data zgłoszenia: **2022.01.10**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.07.17 BUP 29/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.10.07 WUP 41/2024**

(51) MKP:

**C25D 3/22** (2006.01)

**C23C 2/06** (2006.01)

**C23C 22/60** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:  
**PIETRZAK ALEKSANDER, Bydgoszcz, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:  
**ALEKSANDER PIETRZAK, Bydgoszcz, PL**  
**WŁODZIMIERZ URBANIAK, Poznań, PL**

(74) Pełnomocnik:  
**rzecz. pat. Janina Majchrzak, Poznań, PL**

(54) Tytuł:

**Środek inhibitujący korozję do elektrochemicznego wytwarzania powłok cynkowych oraz sposób elektrochemicznego wytwarzania powłok cynkowych o zwiększonej odporności na korozję**

**PL 245761 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest środek inhibitujący korozję do elektrochemicznego wytwarzania powłok cynkowych o zwiększonej odporności na korozję oraz sposób nakładania trwałych powłok cynkowych z zastosowaniem tego środka, polegający na elektrochemicznym osadzeniu warstwy cynkowej z becyjankowej kąpeli alkalicznej, wytworzeniu warstwy konwersyjnej w roztworze pasywującym oraz uszczelnieniu powłoki cynkowej w kąpeli uszczelniającej.

Proces elektrochemicznego, galwanicznego nakładania powłok cynkowych jest szeroko stosowany do ochrony wyrobów stalowych przed korozją i nadania im właściwości dekoracyjnych. Do cynkowania elektrochemicznego stosowane są kąpiele kwaśne, słabo kwaśne oraz alkaliczne – cyjankowe i becyjankowe, przy czym metody cynkowania nowej generacji są oparte głównie na procesach alkalicznych, becyjankowych, charakteryzujących się dużą wydajnością prądową i dobrym rozkładem grubości powłoki cynku na podłożu stalowym. Są też, w porównaniu z innymi procesami cynkowania, bardziej przyjazne dla środowiska naturalnego.

W standardowych procesach tego typu na podłoże nakłada się metodą elektrochemiczną powłokę cynkową o grubości 8–12  $\mu\text{m}$ , a następnie w celu poprawy odporności korozyjnej wytwarza się na jej powierzchni warstwę konwersyjną za pomocą chromianowych roztworów pasywujących, opartych obecnie na związkach chromu trójwartościowego, które są zdecydowanie mniej toksyczne od powłok wytworzonych z udziałem chromu sześciwartościowego. Niestety odporność korozyjna warstw konwersyjnych opartych na chromie (III) jest wielokrotnie mniejsza od powłok opartych na toksycznym chromie (VI). Jednak właściwości powłoki konwersyjnej na bazie chromu (III) można w istotny sposób poprawić stosując różne rodzaje uszczelniającej impregnacji, a także dodatki do roztworów pasywujących. W ten sposób można modyfikować właściwości antykorozyjne, wygląd czy współczynnik tarcia właściwy dla danej powłoki.

Znane są różne sposoby wytwarzania jasnych, błyszczących powłok cynkowych poprzez galwaniczne nakładanie cynku z becyjankowych kąpeli alkalicznych oraz ich dodatkowego zabezpieczenia antykorozyjnego z wyeliminowaniem związków chromu (VI), a w efekcie uzyskanie powłoki cynkowej o lepszych parametrach dla odbiorcy końcowego, bez istotnego wzrostu ceny wyrobu gotowego. Tak zabezpieczone detale zazwyczaj osiągają w teście NSS w komorze solnej wykonanym według normy PN-EN ISO 9227 „Badania korozyjne w sztucznych atmosferach. Badania w rozpylonej solance”, odporność korozyjną 120 godzin do pojawienia się białej korozji i 240 godzin do pojawienia się czerwonej korozji.

Ciągle jednak poszukuje się związków, które zastosowane bezpośrednio w kąpielach cynkowych, bądź to w roztworach pasywacyjnych, znacząco wpłyną na polepszenie właściwości ochronnych powłoki przed korozją, a jednocześnie umożliwią wytwarzanie gładkich, o równomiernym rozkładzie grubości powłok połyskowych.

Z analizy stanu techniki wynika, że bardzo dobre efekty inhibitujące korozję uzyskuje się stosując stosunkowo proste i łatwo dostępne związki organiczne zawierające w cząsteczce heteroatomy azotu i siarki, np. z grupy azoli, w tym szczególnie benzotriazol [K. Wang, H. W. Pickering, K. G. Weil, „Corrosion Inhibition of Zinc by Benzotriazole with an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance” J. Electrochemical Soc., 150, B176–B180 (2003), patent USA2 877188], z tym, że w tych badaniach azole nie były bezpośrednio stosowane w procesach wytwarzania warstwy cynkowej.

W przypadku powłok cynkowych, najczęściej wykorzystywanym związkiem z grupy azoli jest benzotriazol lub jego pochodne, stosowany w procesach cynkowania, ale głównie jako inhibitor korozji dodawany na etapie tworzenia warstwy konwersyjnej w roztworze pasywującym, w którym stanowi zazwyczaj niewielki dodatek do innych podstawowych składników. Przykładowo opis patentowy CN107400906 ujawnia wybielacz do cynkowania o wysokiej odporności na korozję przygotowywany z następujących składników w częściach wagowych: 25–35 części anionowego środka powierzchniowo czynnego, 10–15 części niejonowego środka powierzchniowo czynnego, 1–2 części benzotriazolu, 4–8 części NNF (disodiummethylenedinitrophenylsulfonate), 10–15 części uczulacza i 25–50 części wody. Jest to złożony układ komponentów, głównie różnych substancji powierzchniowo czynnych, w której benzotriazol stanowi tylko jego niewielką część i jest przeznaczony do cynkowania w kąpielach z chlorkiem cynku, a więc w kąpielach kwaśnych.

Opis patentowy CN111235607 ujawnia alkaliczny, niezawierający cyjanków dodatek do cynkowania składający się z kompleksu głównego, kompleksu pomocniczego, środka powierzchniowo czyn-

nego i innych dodatków, gdzie głównym kompleksem jest wodorowinian potasu, kompleksem pomocniczym jest sól cynkowa 2-merkaptobenzimidazolu. Środkiem powierzchniowo czynnym jest 2-merkaptobenzimidazol, a pozostałymi dodatkami jest 5-butylobenzotriazol.

Związki z grupy azoli mogą być też stosowane w postaci roztworów w rozpuszczalnikach organicznych. Według brytyjskiego opisu patentowego GB2 336378, wysoką ochronę powierzchni cynku przed korozją i utlenianiem uzyskano przez zanurzenie już ocynkowanego wyrobu w roztworze alkoholowym zawierającym benzotriazol w ilości 0,005–3 mol/litr.

Jak wynika ze stanu techniki, związki z grupy azoli są stosowane zazwyczaj do zabezpieczania już nałożonych warstw cynku, jako inhibitor korozji dodawany na etapie tworzenia warstwy konwersyjnej w roztworze pasywującym, w którym stanowi zazwyczaj niewielki dodatek do innych podstawowych składników. Stąd trudno ocenić czy efekt inhibujący wynika z działania samych azoli czy także pozostałych składników.

Bardzo dobre efekty uzyskano stosując dodatek benzotriazolu na wszystkich etapach tworzenia cynkowej warstwy ochronnej. Zgłoszenie patentowe P.436407 prezentuje sposób elektrochemicznego wytwarzania powłok cynkowych o zwiększonej odporności na korozję polegający na elektrochemicznym, galwanicznym nałożeniu powłoki cynkowej w bezcynkowej kąpeli alkalicznej, wytworzeniu warstwy konwersyjnej w roztworze pasywującym oraz uszczelnieniu powłoki cynkowej w kąpeli uszczelniającej. Zgodnie z wynalazkiem do kąpeli cynkującej i/lub do kąpeli pasywującej dodaje się od 1 do 10 ml/l kąpeli, korzystnie 2–5 ml/l, roztworu benzotriazolu o stężeniu 0,1–1%, korzystnie 0,2–0,5% w roztworze wodorotlenku potasu lub sodu o stężeniu 0,5–25, korzystnie 1%. Okazało się, że benzotriazol w postaci roztworu w wodorotlenku potasu lub sodu wpływa na odporność korozyjną zarówno jako dodatek do alkalicznej, bezcynkowej kąpeli cynkującej, jak i kąpeli pasywującej, przy czym zastosowanie dodatku benzotriazolu zarówno na etapie cynkowania jak i pasywacji prowadzi do nieoczekiwanego efektu synergii i znaczącego wzrostu odporności korozyjnej w porównaniu z zastosowaniem benzotriazolu tylko w jednym z tych etapów.

Na podstawie dostępnych w literaturze informacji można wnioskować, iż związki zawierające zarówno azot jak i siarkę w swojej strukturze molekularnej mogą wykazywać większą zdolność inhibowania korozji niż te, które zawierają tylko jeden z tych atomów. Przykładem takiego związku z grupy azoli jest 2-merkaptobenzotiazol (MBT), o wzorze przedstawionym na rysunku, który w pierścieniu azolowym, zamiast trzech atomów azotu, tak jak w benzotriazolu, zawiera jeden atom azotu, jeden siarki oraz przyłączoną do pierścienia azolowego grupę tiolową tworzącą układ tautomeryczny. W tym przypadku przestrzenna, molekularna i elektronowa budowa związku może być kluczowym parametrem, który powoduje efektywne zatrzymanie korozji [Gholami M., et al., „*Correlated ab Initio and Electroanalytical Study on Inhibition Behavior of 2-Mercaptobenzothiazole and Its Thiole Thione Tautomerism Effect for the Corrosion of Steel (API 5LX52) in Sulphuric Acid Solution*”, Ind.Eng.Res., 2013, 52, 14875–14889].

Pochodne azoli zawierające zarówno azot, jak i siarkę mogą zapewnić doskonałe hamowanie korozji w porównaniu ze związkami zawierającymi tylko azot lub tylko siarkę. Ponadto w przeciwieństwie do większości komercyjnych inhibitorów kwasowych, które są wysoce toksyczne, wiele pochodnych azolowych zawierających azot (N) i siarkę (S) wykazuje relatywnie niską szkodliwość dla środowiska naturalnego, stąd też są coraz częściej stosowane w procesach galwanicznych jako związki hamujące korozję.

Z opisów patentowych CN 107604402A i CN106191936A znana jest kąpiel cynkująca zawierająca 2-merkaptobenzotiazol, jednakże jest ona stosowana do cynkowania aluminium i jego stopów. 2-merkaptobenzotiazol jest stosowany także w kąpielach cynkujących ujawnionych w opisach JP5867178 czy GB1394647, jednakże jest stosowany w złożonym układzie, w którym stanowi zazwyczaj niewielki dodatek do innych podstawowych składników. Stąd trudno wykazać czy efekt inhibujący wynika z działania samego 2-merkaptobenzotiazolu czy także pozostałych składników. Z kolei w opisie DE2064199C3 2-merkaptobenzotiazol występuje w roli rozjaśniacza w kąpielach kwaśnych jako wysokocząsteczkowa pochodna eteru poliglikolowego.

Pomimo potencjalnych korzyści z zastosowanie związków N-heterocyklicznych zawierających atomy N i S, w tym także 2-merkaptobenzotiazolu, w procesach galwanicznych, w przedstawionych opisach patentowych nie wykazano istotnego poprawienia odporności korozyjnej uzyskanych powłok, a we wszystkich tych rozwiązaniach występują także inne dodatki pełniące rolę inhibitorów korozji. Może to wynikać z bardzo słabej rozpuszczalności 2-merkaptobenzotiazolu w wodzie. Stąd też cały czas poszukiwane są nowe związki/układy inhibujące oraz prowadzone są badania określające, w których kąpielach procesowych i w jakich warunkach użycie ich da potencjalnie najlepsze rezultaty.

Istotą wynalazku jest środek inhibitujący korozję do elektrochemicznego wytwarzania powłok cynkowych o zwiększonej odporności na korozję w postaci wodnego roztworu 2-merkaptobenzotiazolu o stężeniu 0,05–1%, korzystnie 0,1–0,5% w roztworze wodorotlenku potasu lub sodu o stężeniu 0,5–2%, korzystnie 1%.

Istotą wynalazku jest także sposób galwanicznego tworzenia powłok cynkowych polegający na elektrochemicznym osadzeniu powłoki cynkowej na podłożu stalowym z kąpeli alkalicznej pozbawionej cyjanków, a następnie wytworzeniu warstwy konwersyjnej w roztworze pasywującym opartym na związkach chromu trójwartościowego celem wytworzenia folii ochronnej i końcowym uszczelnieniu powłoki w lakierze, polegający na tym, że do kąpeli cynkującej i/lub kąpeli pasywującej dodaje się od 1 do 10 ml/l kompozycji, korzystnie 3–5 ml/l, wodnego roztworu 2-merkaptobenzotiazolu o stężeniu 0,05–1% korzystnie 0,1–0,5% w wodnym roztworze wodorotlenku potasu lub sodu o stężeniu 0,5–2%, korzystnie 1%.

Nieoczekiwanie wprowadzenie 2-merkaptobenzotiazolu w formie roztworu w wodorotlenku potasu lub sodu zarówno do alkalicznej kąpeli cynkowej pozbawionej cyjanków, jak również do kąpeli pasywacji opartej na związkach chromu trójwartościowego, zwiększyło uzyskany rezultat, pokazując synergiczny efekt wzrostu odporności korozyjnej w stosunku do efektów uzyskanych przy zastosowaniu 2-merkaptobenzotiazolu oddzielnie w wyszczególnionych operacjach procesu. Najprawdopodobniej 2-merkaptobenzotiazol w takim zastosowaniu hamuje korozję poprzez mechanizm adsorpcji, który prowadzi do powstania ochronnej warstwy chemisorbowanej na metalu, a mianowicie powstaje film powierzchniowy, który hamuje reakcję rozpuszczania. Zastosowanie dodatku 2-merkaptobenzotiazolu w procesie, w którym zostaje wytworzona zarówno powłoka cynkowa jak i ochronna warstwa konwersyjna wytwarza się silniejsza bariera ochronna.

Dodatek 2-merkaptobenzotiazolu w postaci wodnego, alkalicznego roztworu do kąpeli cynkującej wydłuża czas do momentu pojawienia się białej korozji o około 60% i czerwonej o około 30%. Wprowadzenie 2-merkaptobenzotiazolu w postaci alkalicznego roztworu do kąpeli pasywującej wydłuża czas do momentu pojawienia się białej korozji odpowiednio o 100% i czerwonej o 40%. Zastosowanie 2-merkaptobenzotiazolu w postaci alkalicznego roztworu jednocześnie w kąpeli cynkującej oraz w kąpeli pasywującej wydłuża czas o 140% do pojawienia się białej korozji i odpowiednio o 110% do pojawienia się czerwonej korozji.

Ponadto uzyskana sposobem według wynalazku warstwa cynkowa jest gładka i ma dobry połysk. Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady wykonania:

#### **Przykład I (porównawczy)**

Przykład prezentuje typowy proces technologiczny cynkowania alkalicznego metodą zanurzeniową (komponenty galwaniczne – producent P.W. Galkor Sp. z o.o.), który składa się z następujących po sobie etapów:

##### a) Przygotowanie powierzchni

Detale stalowe, które mają zostać pokryte warstwą cynku poddaje się odtłuszczeniu chemicznemu alkalicznemu w sposób zanurzeniowy w wodnej kąpeli, w skład której wchodzi: 50 g/l wodorotlenku sodu z dodatkiem komponentu SIV Perfekt plus 36 AC GAL 836–036 w ilości 3% obj. Proces prowadzono w temperaturze 50°C i w czasie zanurzenia 10 minut.

Kolejno detale płucze się w wannie wypełnionej wodą w temperaturze otoczenia. Operacja ma na celu usunąć znaczne ilości alkaliów, które pozostają na powierzchni detali. Proces prowadzi się zwykle w czasie kilku minut.

W dalszej kolejności detale poddaje się kąpeli odtłuszczającej w sposób chemiczny, która ma za zadanie usunąć lekkie zanieczyszczenia w celu poprawy jakości uzyskanej powłoki cynkowej. Odtłuszczenie prowadzi się w wannie wypełnionej kąpielą, w której skład wchodzi 10% wag. kwasu solnego (stężonego) oraz środek Eko-Clean S 101 w ilości 10% obj. Proces prowadzono w temperaturze 30°C i w czasie 10 minut.

Przy zastosowaniu kwaśnej kąpeli odtłuszczającej można pominąć etap płukania i kolejno detale poddane zostały kąpeli trawiącej o następującym składzie: 15% wag. kwasu solnego (stężonego) z 0,5% obj. dodatkiem komponentu SIV 28 GAL 800–028. Operacja ta ma na celu usunąć z powierzchni detali substancje niemetaliczne składające się przede wszystkim z tlenków żelaza. Proces prowadzono w temperaturze 30°C i w czasie zanurzenia 15 minut.

Następnie detale poddaje się płukaniu w dwustopniowej kaskadzie, gdzie w przeciwnym czasie kilku minut, płucze się je wodą o temperaturze otoczenia. Proces ma na celu usunąć znaczne ilości kwasów, które pozostają na powierzchni detali po trawieniu.

W dalszej kolejności detale poddaje się odtłuszczeniu elektrochemicznemu, które polega na emulgacji wszelkich tłustych zanieczyszczeń, czyli tzw. tworzenie się mieszaniny cieczy nie mieszających się ze sobą, w taki sposób aby jedna z nich była równomiernie rozproszona w całej objętości drugiej cieczy. W etapie tym usunięte zostają zanieczyszczenia tłuszczowe pochodzenia mineralnego. Proces prowadzono w sposób anodowy, czyli detal podłączony jest do dodatniego bieguna prądu stałego wówczas na detailu wydziela się tlen, który wspomaga proces usuwania zanieczyszczeń. Operację przeprowadzono w kąpeli, którą stanowił wodny roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 130 g/l z dodatkiem komponentu SIV Perfekt 64 BE GAL 864-064 w ilości 3% obj., w czasie 5 minut, w temperaturze 60°C, przy udziale prądu 4A/dm<sup>2</sup>.

Następnie detale poddaje się płukaniu w dwustopniowej kaskadzie, gdzie w przeciwprądzie w czasie kilku minut, płucze się je wodą o temperaturze otoczenia.

W kolejnym kroku detale poddaje się tzw. dekapowaniu, polega ono na usunięciu cienkich warstewek tlenkowych, które mogły powstać w procesie przygotowawczym i mogą mieć negatywny wpływ na przyczepność powłoki do podłoża. Proces prowadzono w sposób zanurzeniowy w kąpeli, którą stanowi kwas solny o stężeniu ok. 5% wag. (kwasu stężonego) z dodatkiem komponentu SIV 21 GAL 800-021 w ilości 0,1% obj., w temperaturze otoczenia, w czasie 5 minut.

Po czym detale poddaje się płukaniu w dwustopniowej kaskadzie, gdzie w przeciwprądzie płucze się je wodą o temperaturze otoczenia w czasie kilku minut.

Wówczas detale poddaje się płukaniu aktywacyjnemu metodą zanurzeniową w kąpeli, którą stanowił wodny roztwór komponentu AKTIV 7 GAL 900-779 w ilości 25 g/l. Proces prowadzono w czasie 60 sekund i w temperaturze otoczenia.

#### b) Cynkowanie

Cynkowanie elektrolityczne przeprowadza się w sposób zanurzeniowy w elektrolicie wodnym z umiarkowanym mieszanym zawierającym: 150 g/l wodorotlenku sodu, 13 g/l cynku oraz komponenty organiczne, a mianowicie: Lux Super GAL 301-1001 (nośnik połysku) 16 ml/l, Lux Super GAL 301-2002B (dodatek nadający połysk) 2,5 ml/l oraz Lux Super GAL 301-4001 16 ml/l. Proces prowadzono przy gęstości prądu 2,2 A/dm<sup>2</sup> w czasie 60 minut. Kąpiel utrzymywano w temperaturze 28°C, pH alkaliczne (powyżej 12).

Kolejno detale poddaje się płukaniu odzyskowemu i płukaniu w dwustopniowej kaskadzie, gdzie w przeciwprądzie w czasie kilku minut, płucze się je wodą o temperaturze otoczenia, stosując mieszanie powietrzem.

#### c) Pasywacja

Następnie ocynkowane detale poddaje się procesowi aktywacji powierzchni w kąpeli wodnej, w której skład wchodzi 0,5% wag. stężonego kwasu azotowego z dodatkiem komponentu PasivAktiv plus 900-889 w ilości 0,75% obj. Procedurę przeprowadzono w temperaturze otoczenia w czasie 50 sekund z zastosowaniem mieszania powietrzem. Po czym w celu zabezpieczenia powłoki przed dalszymi reakcjami wyroby poddaje się zanurzeniu w wodnym roztworze pasywacji chromianowej opartej na związkach chromu trójwartościowego. W tym przypadku zastosowano wodny roztwór 10% obj. komponentu Pasivblue GAL 910-010, proces prowadzono w temperaturze otoczenia w czasie 40 sekund, przy pH 2 z umiarkowanym mieszanym powietrzem.

Po czym detale poddano podwójnemu płukaniu w wodzie DEMI o temperaturze otoczenia w czasie zwykle kilku minut.

#### d) Uszczelnianie/lakierowanie

Kolejno detale zostały poddane dodatkowemu uszczelnieniu powłoki w lakierze Lak GAL WA 7000-01 o stężeniu 10% obj. w sposób zanurzeniowy w czasie 25 sekund i w temperaturze otoczenia.

Wówczas detale zostały wysuszone w temperaturze 75°C, w czasie 8 min.

Zmierzono grubość powłoki cynkowej metodą fluorescencji rentgenowskiej, średnia grubość warstwy cynkowej wyniosła 13-15 µm. Kolejno próbki poddano testowi starzeniowemu w komorze solnej. Przeprowadzono podstawowy test odporności korozyjnej NSS w komorze solnej według normy PN-EN ISO 9227. W efekcie uzyskano następujące wyniki: biała korozja pojawiła się po 120 godzinach, natomiast czerwona po 240 godzinach.

#### Przykład II

Cykl procesowy przygotowania powierzchni czyli odtłuszczenie chemiczne, trawienie, odtłuszczenie elektrochemiczne, dekapowanie, płukanie aktywacyjne wykonano analogicznie jak w przykładzie I, z taką różnicą, że do kąpeli cynku alkalicznego wprowadzono 5 ml/l roztworu sporządzonego w następujący sposób: Do zlewki na 250 ml zawierającej 87,5 ml wody demineralizowanej dodano 10 g

wodorotlenku potasu i mieszano na mieszadle magnetycznym do rozpuszczenia. Następnie do silnie alkalicznego roztworu dodano 2,5 g 2-merkaptobenzotiazolu i w temperaturze pokojowej mieszano do całkowitego rozpuszczenia uzyskując klarowny roztwór o słomkowo-żółtym zabarwieniu, który w całości przelano do kolby miarowej na 1000 ml i dopełniono wodą demineralizowaną do kreski. Otrzymany roztwór zawierał 0,25% 2-merkaptobenzotiazolu w 1% wodnym roztworze wodorotlenku potasu. Proces prowadzono przy gęstości prądu  $2,4\text{A}/\text{dm}^2$  w czasie 35 minut. Kąpiel pracowała w temperaturze  $27^\circ\text{C}$  przy alkalicznym pH. Kolejno detale poddaje się płukaniu odzyskowemu i płukaniu w dwustopniowej kaskadzie, gdzie w przeciwnym kierunku w czasie kilku minut, płucze się je wodą o temperaturze otoczenia. Kolejno detale zostały poddane aktywacji powierzchni, a następnie wytworzono na powłoce cynkowej chromianową warstwę konwersyjną w analogiczny sposób jak w przykładzie I, po czym nastąpiło płukanie detali w wodzie DEMI o temperaturze otoczenia w czasie kilku minut, a następnie uszczelnienie powłoki cynkowej analogicznie jak w przykładzie I.

Zmierzono grubość powłoki cynkowej metodą fluorescencji rentgenowskiej, średnia grubość warstwy cynkowej wyniosła 11–13  $\mu\text{m}$ . Następnie detale poddano testowi odporności korozyjnej NSS zgodnie z normą PN-EN ISO 9227. W rezultacie uzyskano odporność korozyjną do momentu pojawienia się białej korozji 192 h i do momentu pojawienia się czerwonej korozji 312 h.

### **Przykład III**

Proces przygotowania powierzchni przeprowadzono analogicznie jak w przykładzie I, natomiast sposób cynkowania elektrochemicznego wykonano analogicznie jak w przykładzie II, stosując dodatek w ilości 10 ml/l roztworu przygotowanego sposobem analogicznym do opisanego w przykładzie II, stosując 5 g wodorotlenku sodu oraz 1,5 g 2-merkaptobenzotiazolu, otrzymując roztwór zawierający 0,15% 2-merkaptobenzotiazolu w 0,5% roztworze wodorotlenku sodu. Uzyskano efekty analogiczne jak w przykładzie II.

### **Przykład IV**

Proces przygotowania powierzchni i cynkowania elektrochemicznego pasywującej, do której wprowadzono 5 ml/l roztworu przygotowanego sposobem analogicznym do opisanego w przykładzie II stosując 20 g wodorotlenku sodu oraz 10 g 2-merkaptobenzotiazolu otrzymując roztwór zawierający 1% 2-merkaptobenzotiazolu wykonano analogicznie jak w przykładzie I. Zmiany dokonano w składzie kąpeli w 2% roztworze wodorotlenku sodu. Operacja prowadzona była w temperaturze otoczenia, przy pH 2,0 w czasie 50 sekund. Następnie detale poddane zostały podwójnemu płukaniu w wodzie DEMI o temperaturze otoczenia w czasie kilku minut, po czym wytworzona powłoka cynkowa została uszczelniona w kąpeli, którą stanowił wodny 50% obj. roztwór lakieru LAK GAL WA 7000-01. Proces odbywał się w temperaturze otoczenia, w czasie zanurzenia 20 sekund, następnie detale zostały wysuszone w temperaturze  $70^\circ\text{C}$  w czasie 15 minut.

Zmierzono grubość powłoki cynkowej metodą fluorescencji rentgenowskiej, średnia grubość warstwy cynkowej wyniosła 11–13  $\mu\text{m}$ . Następnie detale poddano testowi odporności korozyjnej NSS zgodnie z normą PN-EN ISO 9227. W rezultacie uzyskano odporność korozyjną do momentu pojawienia się białej korozji 240 h i do momentu pojawienia się czerwonej korozji 336 h.

### **Przykład V**

Proces przygotowania powierzchni w operacjach: odtłuszczenie chemiczne, trawienie, odtłuszczenie elektrochemiczne, dekapowanie, płukanie aktywacyjne wykonano analogicznie jak w przykładzie I (porównawczym), z tą różnicą, że do alkalicznej kąpeli cynkującej dodano 2,5 ml/l roztworu przygotowanego sposobem analogicznym do opisanego w przykładzie II stosując 15 g wodorotlenku potasu oraz 5 g 2-merkaptobenzotiazolu otrzymując roztwór zawierający 0,5% 2-merkaptobenzotiazolu w 1,5% roztworze wodorotlenku potasu. Proces prowadzono przy gęstości prądu  $2,4\text{ A}/\text{dm}^2$  w czasie 35 minut. Kąpiel pracowała w temperaturze  $27^\circ\text{C}$  przy alkalicznym pH. Kolejno detale poddaje się płukaniu odzyskowemu i płukaniu w dwustopniowej kaskadzie, gdzie w przeciwnym kierunku w czasie kilku minut, płucze się je wodą o temperaturze otoczenia. Kolejno detale zostały poddane aktywacji powierzchni, a następnie wytworzono na powłoce cynkowej ochronny film konwersyjny poprzez zanurzenie ocynkowanego detalu w kwaśnym roztworze pasywacji zawierającym sole trójwartościowego chromu, z wprowadzonym 2,5 ml/l roztworu, który dodano do kąpeli cynkującej (0,5% 2-merkaptobenzotiazolu rozpuszczonego w 1,5% wodorotlenku potasu). Proces odbywał się w czasie 50 sekund, przy pH 2,0 i w temperaturze otoczenia. Następnie detale zostały poddane podwójnemu płukaniu w wodzie DEMI o temperaturze otoczenia w czasie kilku minut, po czym wytworzona powłoka cynkowa została uszczelniona w kąpeli,

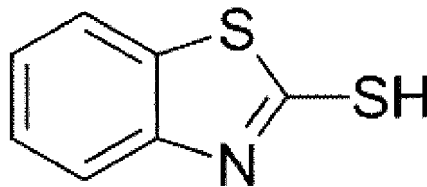
którą stanowił wodny 50% obj. roztwór lakieru LAK GAL WA 7000-01 poprzez zanurzenie na 20 sekund, a następnie usieciowana przez wysuszenie w temperaturze 70° w czasie 15 minut.

Zmierzono grubość powłoki cynkowej metodą fluorescencji rentgenowskiej, średnia grubość warstwy cynkowej wyniosła 11–13  $\mu\text{m}$ . Następnie detale poddano testowi odporności korozyjnej NSS zgodnie z normą PN-EN ISO 9227. W rezultacie uzyskano odporność korozyjną do momentu pojawienia się białej korozji 288 h i do momentu pojawienia się czerwonej korozji 504 h.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Środek inhibitujący korozję do elektrochemicznego wytwarzania powłok cynkowych o zwiększonej odporności na korozję, **znamienny tym**, że stanowi go roztwór wodny 2-merkaptobenzotiazolu o stężeniu 0,05–1% korzystnie 0,1–0,5% w wodnym roztworze wodorotlenku potasu lub sodu o stężeniu 0,5–2%, korzystnie 1%.
2. Sposób galwanicznego tworzenia powłok cynkowych polegający na elektrochemicznym osadzeniu powłoki cynkowej na podłożu stalowym z kąpeli alkalicznej pozbawionej cyjanków, a następnie spasywowaniu w kąpeli opartej na związkach chromu trójwartościowego celem wytworzenia konwersyjnej folii ochronnej i końcowym uszczelnieniu powłoki w lakierze, **znamienny tym**, że do kąpeli cynkującej i/lub do kąpeli pasywującej dodaje się od 1 do 10 ml/l kompozycji, korzystnie 3–5 ml/l, wodnego roztworu 2-merkaptobenzotiazolu o stężeniu 0,05–1%, korzystnie 0,1–0,5% w wodnym roztworze wodorotlenku potasu lub sodu o stężeniu 0,5–2%, korzystnie 1%.

### Rysunek



wzór