



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

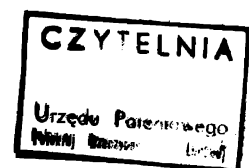
Int. Cl.³ C25D 3/22

Zgłoszono: 83 12 10 (P. 245055)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 84 10 08

Opis patentowy opublikowano: 1987 03 31



Twórca wynalazku: Stanisław Szczepaniak

Uprawniony z patentu tymczasowego: Fabryka Samochodów Specjalnych „Polmo-SHL”
im. Stanisława Staszica,
Kielce (Polska)

Kąpiel do galwanicznego cynkowania z połykiem

Przedmiotem wynalazku jest kąpiel do galwanicznego cynkowania z połykiem, posiadająca dużą odporność na zanieczyszczenia metalami ciężkimi i nadająca się do stosowania w urządzeniach obrotowych, stacjonarnych i automatycznych.

Dotychczas stosowane były rozmaite kąpiele do nakładania błyszczących powłok cynkowych w urządzeniach obrotowych, stacjonarnych i automatycznych. Głównie były to kąpiele alkaliczno-cyjankowe, które zawierały rozpuszczalny związek cynku i dużą ilość cyjanków.

Galwaniczne cynkowanie z użyciem kąpeli alkaliczno-cyjankowych posiada bardzo istotną wadę ze względu na zawartość dużych ilości silnie trujących cyjanków. Popłuczyny i zużyta kąpiel nie mogą być wylane do ścieków bez obróbki, gdyż grozi to zatruciem środowiska. Natomiast konieczna obróbka ścieków wymaga kosztownych urządzeń, które wielokrotnie zwiększają koszty procesu cynkowania. Ponadto w trakcie cynkowania elementów stalowych, część żelaza rozpuszcza się w kąpeli tworząc kompleksowe sole żelazi- i żelazocyjankowe. Kompleksowe sole są bardzo trwałe i nie ulegają rozkładowi przy obróbce podchlorynem, a tym samym ciągle zatrują naturalne środowisko. Duża ilość nierozpuszczalnych soli cyjankowych znajduje się w osadach i szlamach poneutralizacyjnych, które według ostatnich zaleceń należy całkowicie spalać. Ponadto w związku z wprowadzaniem coraz bardziej zastrzonych przepisów o ochronie środowiska naturalnego, oczyszczanie ścieków w stosunku do żądanych wymagań staje się coraz trudniejsze i w konsekwencji bardziej kosztowne. Kłopotliwe też jest okresowe konserwowanie urządzeń galwanicznych, pomieszczeń i neutralizatorów, gdzie stosuje się silnie trujące cyjanki. Powoduje to konieczne wielomiesięczne przerwy w procesie alkalicznego cyjankowego cynkowania, co wpływa ujemnie na wydajność i rytmiczność produkcji.

W związku z powyższymi mankamentami i problemem usuwania odpadów z kąpeli alkaliczno-cyjankowych podjęto energiczne próby szukania innych kąpeli, nie zawierających cyjanków.

Obecnie coraz większą popularność zdobywają kąpiele cynkanowe i aminochlorowe do cynkowania z połykiem, które nie zawierają toksycznych cyjanków. Kąpiele cynkanowe oparte są na roztworze cynkanu sodowego z nadmiarem wodorotlenków, których pH jest większe do 12. Prawidłowa praca tych kąpeli wymaga specjalistycznych związków organicznych, które są drogie i

kłopotliwe w syntezie. Natomiast cynkowanie detali stalowych hartowanych, żeliwnych i sprężystych w tych kąpielach daje złe wyniki. Kąpiele aminochlorkowe z reguły oparte są na rozpuszczalnych związkach cynku w ilości 20–60 g/dm³ i chlorku amonu w ilości 150–250 g/dm³. Ten typ kąpeli bez dodatkowych związków daje matową, proszkową, gąbczastą powłokę o złym wyglądzie, absolutnie nie nadająca się do procesów przemysłowych.

Najbardziej popularne związki stosowane w kąpielach aminochlorkowych to: produkty addycji tlenu propylenu i/lub etylenu do alkilofenoli, fenoli, naftoli, kwasów i alkoholi tłuszczowych, amin, amidów, poliglikoli itp., stosowane są też alifatyczne aminy, polietylenoiminy, alkanoloaminy, produkty kondensacji kwasów naftalenosulfonowych z aldehydami, heterocykliczne związki azotowe i ich produkty reakcji z epihalogenohydryną, alifatyczne i aromatyczne betainy, produkty reakcji poliamin z epichlorohydryną, aldehydy, ketody, związki nienasycone, tiomocznik i jego pochodne.

Dotychczas otrzymywane i stosowane zestawy dodatków wyblyszczających umożliwiają osadzenie błyszczących powłok cynkowych z reguły przy wyższych gęstościach prądu, natomiast w zakresie niskich gęstości powłoki cynkowe są szorstkie i matowe. W związku z tym kąpiel posiada też niewielką głębokość i nie nadaje się do pokrywania detali o skomplikowanych kształtach. Ponadto kąpiele te mają ograniczone zastosowanie przemysłowe z tego powodu, że w temperaturze powyżej 300°K w znacznym stopniu tracą swoje właściwości użytkowe, co objawia się spadkiem połysku i głębokości, wzrostem kruchości powłok oraz powstawaniem pittingu i przypaleń. Dodatkowym problemem technicznym towarzyszącym eksploatacji aminochlorkowych kąpeli do cynkowania jest tworzenie się smug na powierzchni osadzonej powłoki cynkowej. Wadę tę można wyeliminować przez intensywne mieszanie kąpeli sprężonym powietrzem. Jednak znane dotychczas kąpiele aminochlorkowe do cynkowania nie pozwalają na zastosowanie mieszania powietrzem, ponieważ mieszanii towarzyszy szybki rozkład wyblyszczaczy, powstawanie dużych ilości piany, co powoduje pogorszenie bezpieczeństwa pracy przez możliwość wybuchu nagromadzonego w pianie wodoru. Przy większych gęstościach prądu, koniecznych przy szybkim nakładaniu grubszych powłok następuje osadzanie się powłok szorstkich i nierównomiernych. Sytuacja ta może być poprawiona tylko przez dodanie dużych ilości drogich dodatków blaskotwórczych i nośników połysku, ale nawet wtedy problem ten wyeliminowany jest tylko na krótki okres czasu. Żywotność kąpeli aminochlorkowych jest też bardzo mała z uwagi na szybkie zanieczyszczanie metalami ciężkimi, szczególnie żelazem. Żelazo pochodzi głównie z rozpuszczania się w kąpeli stalowych elementów i odrywających się od nich opiłków i wiórów, które podczas galwanicznego cynkowania wpadają do roztworu. Rozpuszczone w kąpeli żelazo występuje początkowo w postaci jonu Fe²⁺, a następnie utlenia się do Fe³⁺. Żelazo dwuwartościowe wbudowuje się w powłokę cynkową i jest sukcesywnie usuwane z kąpeli, natomiast żelazo trójwartościowe powoduje spadek głębokości, pęcherzenie i łuszczenie się osadzanych powłok cynkowych. Znane w praktyce metody usuwania szkodliwego żelaza polegają na wprowadzeniu do kąpeli środków kompleksujących lub utlenieniu żelaza dwuwartościowego, podniesieniu pH kąpeli, wytrąceniu i odfiltrowaniu wodorotlenku żelazowego Fe(OH)₃. Wprowadzone do kąpeli środki kompleksujące są dość drogie i trudne w obróbce przy neutralizacji ścieków. Metoda wytrącania wodorotlenku jest pracochłonna, kłopotliwa i powoduje niepożądane przerwy w produkcji.

Celem niniejszego rozwiązania jest usunięcie wyżej wymienionych wad aminochlorkowych kąpeli do cynkowania z połyskiem i umożliwienie osadzania gładkich, plastycznych, równomiernych i błyszczących powłok cynkowych.

Cel ten został osiągnięty przez opracowanie wielofunkcyjnego dodatku wyblyszczającego i stabilizującego, którym jest sulfometylowana polietylenopoliamina o ogólnym wzorze przedstawiony na rysunku, gdzie Me oznacza wodór, atom metalu alkalicznego, amoniak, aminę lub alkanoloaminę; n jest liczbą naturalną 2–200. Stosowana jest ona w ilości 0,1–10 g/dm³ kąpeli aminochlorkowej do cynkowania.

Wprowadzenie powyższego dodatku wyblyszczającego i stabilizującego do znanych ilości rozpuszczalnych soli cynku, chlorku amonowego, co najmniej jednego niejonowego środka powierzchniowo czynnego i aromatycznego aldehydu i/lub ketonu zapewnia otrzymanie plastycznych i błyszczących powłok cynkowych w szerokim zakresie gęstości prądowych (0–10 A/dm²) i temperatury (290°–310°K).

Kąpiel do galwanicznego cynkowania z połyskiem, według niniejszego wynalazku, dzięki odporności na zanieczyszczanie metalami ciężkimi posiada doskonałe właściwości produkcyjne. Otrzymuje się z niej błyszczące powłoki o dużej zdolności mikrowygładzania nawet przy niskich gęstościach prądu. Głównym czynnikiem decydującym o tak dobrych właściwościach kąpeli jest sulfometylowana polietylenopoliamina, która sama w sobie jest dodatkiem wybłyszczającym, a ponadto ulega ona w kąpeli powolnej hydrolizie z odczepieniem związków redukujących żelazo trójwartościowe, chrom sześciowartościowy i inne zanieczyszczenia. Hydroliza sulfometylowanej polietylenopoliaminy przebiega według schematu (1)



Redukujące właściwości produktów rozkładu sulfometylowanej polietylenopoliaminy prezentowanego wynalazku redukują jony żelazowe i chromianowe do żelazawych i chromowych, przez co utrzymują koncentrację Fe^{+3} i CrO_4^{-2} w minimalnym stężeniu, a tym samym jakość osadzanych powłok cynkowych jest na wysokim poziomie.

Cynkowanie prowadzi się w urządzeniach stacjonarnych, w kielichu i bębnie zanurzeniowym lub automacie, w przedziale temperatur od 290° – $310^{\circ}K$, z mieszaniem lub bez mieszania. Ilość cynku obecna w kąpeli nie jest decydująca i może wahać się od 10 – $50 g/dm^3$, korzystnie 15 – $30 g/dm^3$. Stężenie chlorku amonu może być zawarte od 100 – $250 g/dm^3$, korzystnie 180 – $220 g/dm^3$. Dla uzyskania dobrych rezultatów cynkowania wskazany jest zakres pH od $4,0$ – $6,5$.

Poniższe przykłady podane w celu wyjaśnienia wynalazku nie ograniczają jego zakresu.

Przykład I.

Cynku tlenek ZnO	40 g/dm^3
Amonu chlorek NH_4Cl	200 g/dm^3
Produkt reakcji nonylofenolu z 22 molami tlenku etylenu	4 g/dm^3
Benzylidenoaceton	0,2 g/dm^3
Sulfometylowana polietylenopoliamina c. cz. 1500	2 g/dm^3

Kąpiel ta została przetestowana w komórce Hulla, przy użyciu anody cynkowej NNi i płytki stalowej. W czasie elektrolizy płynął prąd o natężeniu $1 A$ w czasie $1 ks$, pH kąpeli $5,5$, a temperatura $305^{\circ}K$. W wyniku uzyskano powłokę cynkową o wysokim połysku w zakresie gęstości prądu 0 – $10 A/dm^2$.

Powyższą kąpiel ponownie przetestowano w tych samych warunkach tylko bez sulfometylowanej polietylenopoliaminy. W wyniku uzyskano powłokę w zakresie gęstości prądu 0 – $0,4 A/dm^2$ ciemną i proszkową, od $0,4$ – $1 A/dm^2$ błyszczącą, od 1 – $1,6 A/dm^2$ szarą i matową, a od $1,6$ – $4,5 A/dm^2$ półbłyszczącą do jasnej, zaś powyżej $4,5 A/dm^2$ ciemną i gąbczastą.

Przykład II.

Cynku chlorek $ZnCl_2$	50 g/dm^3
Amonu chlorek NH_4Cl	180 g/dm^3
Produkt reakcji B-naftolu z 12 molami tlenku etylenu	5 g/dm^3
Aldehyd p-chlorobenzoesowy	0,4 g/dm^3
Sulfometylowana polietylenopoliamina c. cz. 800	1,2 g/dm^3

Kąpiel została przetestowana w komórce Hulla, pH = $5,3$; a pozostałe warunki pracy takie jak w przykładzie I. W wyniku uzyskano powłokę cynkową o wysokim połysku w zakresie gęstości prądu $0,05$ – $8 A/dm^2$, poniżej $0,05 A/dm^2$ powłoka była półbłyszcząca.

Przeprowadzono test kontrolny, który polegał na tym, że do powyższej kąpeli wprowadzono $2 cm^3$ 50% chlorku żelazowego ($FeCl_3$). Wygląd elektroosadzonego cynku na płytce stalowej po $1 ks$, pierwszej elektrolizy był następujący: 0 – $0,3 A/dm^2$ powłoka szara i matowa, $0,3$ – $5 A/dm^2$ półbłyszcząca prążkowa, a powyżej $5 A/dm^2$ była ciemna i proszkowa. Płytkę po drugiej elektrolizie z tej samej kąpeli miała wygląd następujący: 0 – $0,2 A/dm^2$ szara i matowa, $0,2$ – $6 A/dm^2$ błysz-

Powyższą kąpiel ponownie przetestowano w tych samych warunkach tylko bez sulfometylowanej polietylenopoliaminy, a z dodatkiem 2cm^3 chlorku żelazowego. Po przetestowaniu uzyskano powłokę bardzo złej jakości w całym zakresie gęstości prądu, podobny wygląd miały płytki po kolejnych elektrolizach z tej samej kąpeli.

Kąpiel galwaniczna według niniejszego rozwiązania może pracować w sposób ciągły lub przerywany i od czasu do czasu składniki kąpeli muszą być uzupełniane w oparciu o wyniki przeprowadzonych laboratoryjnie analiz i testów. Uzupełniające składniki mogą być dodawane pojedynczo lub w zestawie. Dla doświadczonego galwanizera ilości dodawanych składników nie stanowią problemu, ponieważ kąpiel według rozwiązania jest łatwa w obsłudze i prosta w konserwacji.

Zastrzeżenie patentowe

Kąpiel do galwanicznego cynkowania z połyskiem posiadająca dużą odporność na zanieczyszczenia metalami ciężkimi, zawierająca rozpuszczalne sole cynku, chlorek amonowy, co najmniej jeden niejonowy środek powierzchniowo czynny i aromatyczny aldehyd i/lub keton, **znamienna tym**, że ponadto zawiera dodatek wyblyszczający i stabilizujący, którym jest stosowana w ilości 0,1–10 g/dcm³ sulfometylowana polietylenopoliamina o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, gdzie Me oznacza wodór, atom metalu alkalicznego, amoniak, aminę lub alkanoloaminę, a n jest liczbą naturalną 2–200.

