

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

140483

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polski

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 84 04 12 (P. 247231)

Fierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 85 10 22

Opis patentowy opublikowano: 1987 11 10

Int. Cl.⁴ C25D 3/30

Twórca wynalazku: Bogusław Tendaj

Uprawniony z patentu: Politechnika Lubelska, Lublin (Polska)

Sposób wytwarzania kwaśnych kąpieli do cynowania elektrolitycznego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwaśnych kąpieli do cynowania elektrolitycznego, przydatnych szczególnie przy nakładaniu powłok cynowych na powierzchnię miedzi i jej stopów.

Dotychczas stosowane kwaśne kąpiele sporządzane są przy użyciu siarczanu cynawego względnie fluoroboranu cynawego. Siarczan cynawy jest związkiem chemicznym o ograniczonej trwałości, w zetknięciu z powietrzem ulega utlenianiu i hydrolizie. Przemiany te pogarszają walory użytkowe odpowiednich kąpieli do cynowania. Fluoroboran cynawy jest związkiem chemicznym dostępnym jedynie jako ciekły koncentrat, wytwarzany skomplikowaną technologią. Koncentrat ten posiada stężenie około 47%, jest agresywny, co utrudnia manipulowanie nim i transport. Ścieki powstające przy stosowaniu kąpieli fluoroboranowych odznaczają się znaczną toksycznością, a neutralizacja ich jest uciążliwa. Znany jest opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 053 372, dotyczący stosowania tiomocznika jako składnika kwaśnych kąpieli do elektrolitycznego nakładania powłok stopowych cyna-olów. Nie wskazano w nim jednak sposobu sporządzania takich kąpieli.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania kwaśnych kąpieli do cynowania, w których wykorzystuje się związki cyny łatwe w otrzymywaniu, transporcie i manipulowaniu, nie powodujące zatruć ścieków.

2

Sposób wytwarzania kwaśnej kąpieli do cynowania elektrolitycznego polega na tym, że spieka się lub stapia mieszaninę halogenku

a związków chlorku cynawego i tiomocznika w stosunkach molowych od 1:1 do 1:3. Substancje te w postaci spieku lub stopu rozpuszcza się w roztworze wodnym kwasu solnego o stężeniu od 2:1 do 1:2, a następnie otrzymaną kąpiel korzystnie rozcieńcza się halogenkiem amonu w ilości odpowiadającej stężeniom tego składnika w kąpieli od 1 do 5 moli/dm³ i znanych dodatków.

Jako substancje wyjściowe stosuje się dwuwodny chlorek cynawy oraz tiomocznik. Dwuwodny chlorek cynawy ulega odwodnieniu przy temperaturze 38°C, przy dalszym wzroście temperatury zachowuje trwałość do temperatury topnienia 247°C. Tiomocznik jest trwałą substancją o temperaturze topnienia 180°C. Poprzez ogrzewanie mieszanin tych związków przy temperaturach nie wyższych niż 150°C otrzymuje się ich połączenia. Pożądanymi są mieszaniny wyjściowe o stosunku molowym chlorku cynawego do tiomocznika bliskim lub równym 1:2, zapewniające utworzenie związku SnCl₂·2SC(NH₂)₂. Stapianie zachodzi wówczas przy temperaturach nie przekraczających 120°C. Możliwe jest stosowanie mieszanin wyjściowych o niższym udziale tiomocznika. Wówczas stapianie lub silne spiekanie osiąga się przy wyższych temperaturach. Dla mieszanin o stosunku molowym chlorku cynawego do tiomocznika jak 1:1 niezbędne

jest ogrzewanie do temperatury 140°—150°C. Natomiast mieszaniny o zwiększonej zawartości molarnej tiomocznika, na przykład 1:3, topią się łatwo przy temperaturze 120°C.

Otrzymane opisanym wyżej sposobem połączenia chlorku cynawego z tiomocznikiem są dobrze rozpuszczalne w roztworach kwasu solnego. Rozcieńczenie otrzymywanej kąpieli dożądanego stężenia jonów cynawych, a także celem obniżenia kwasowości, przeprowadza się poprzez zmieszanie z odpowiednią ilością roztworu halogenku amonowego, na przykład chlorku amonowego. Obecność w kąpieli halogenku amonowego, szczególnie w ilości około 2 moli/dm³, zapobiega hydrolizie związków cyny. Wprowadzenie znanych dodatków jak np. podfosforynu sodowego podnosi trwałość kąpieli przeciwdziałając niepożądanym reakcjom utleniania. Pożądanę jest prowadzenie elektrolizy przy podwyższonych temperaturach, najlepiej przy około 60°C.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest to, że uzyskuje się kąpiele o niskiej agresywności, dające dobrze przyczepne powłoki, a otrzymywane ścieki są łatwe w neutralizacji. Kąpiele sporządzone sposobem według wynalazku umożliwiają nakładanie dobrze przyczepnych powłok do miedzi i jej stopów.

Przykład I. Sporządzono mieszaninę dwuwodnego chlorku cynawego i tiomocznika o stosunku molowym 1:2. Mieszaninę tę ogrzewano przy temperaturze 120°C do stopienia. W celu otrzymania 1 dm³ kąpieli 43,8 g substancji otrzymanej w rezultacie stapienia rozpuszczono w 0,4 dm³ kwasu solnego o stężeniu 1:1. Objętość 1 dm³ uzyskano przez dopełnienie kolejno roztwo-

rem wodnym zawierającym 2 mole około 107 g chlorku amonowego i roztworem wodnym zawierającym 40 g podfosforynu sodowego. Stężenie jonów cynawych w tak sporządzonej kąpieli wynosiło 15 g/dm³. Kąpiel użyto do elektrolitycznego nakładania powłok cynowych w temperaturze 60°C. Otrzymano dobrze przyczepne do stopów miedzi powłoki cynowe.

Przykład II. Sporządzono mieszaninę dwuwodnego chlorku cynawego i tiomocznika o stosunku molowym 1:3. Mieszaninę tę ogrzewano przy 120°C do stopienia. W celu otrzymania 1 dm³ kąpieli 55,2 g substancji otrzymanej w rezultacie stapienia rozpuszczono w 0,48 dm³ kwasu solnego o stężeniu 1:1. Objętość 1 dm³ uzyskano przez dopełnienie kolejno roztworem wodnym zawierającym 2 mole (107 g) chlorku amonowego i roztworem wodnym zawierającym 40 g podfosforynu sodowego. Stężenie jonów cynawych w tak sporządzonej kąpieli wynosiła 15 g/dm³. Kąpiel użyto do elektrolitycznego nakładania powłok cynowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kwaśnej kąpieli do cynowania elektrolitycznego, **znamienny tym**, że kąpiel otrzymuje się przez rozpuszczenie substancji wytworzonej przez spiekanie lub stapienie, mieszaninę halogenku cynawego, a zwłaszcza chlorku cynawego i tiomocznika w stosunku molowym od 1:1 do 1:3, spieka się lub stapia, a uzyskany spiek lub stop rozpuszcza się w roztworze wodnym kwasu solnego o stężeniu od 2:1 do 1:2, po czym całość rozcieńcza się halogenkiem amonu w ilości odpowiadającej stężeniom tego składnika w kąpieli od 1 do 5 moli/dm³ ze znanymi dodatkami.