

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 4013-86.F
(22) Přihlášeno 02 06 86

(40) Zveřejněno 14 05 87
(45) Vydáno 01 11 89

(11) 254 434

(13) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 25 D 3/22

(75)

Autor vynálezu

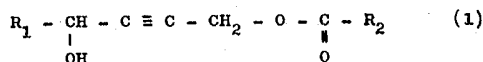
EDER JAN, LOUŇOVICE
KÜHNL ZBYNĚK ing., PRAHA
NOVOTNÝ MILOŠ ing., ŘÍČANY
ZÁRUBA JIŘÍ, PRAHA

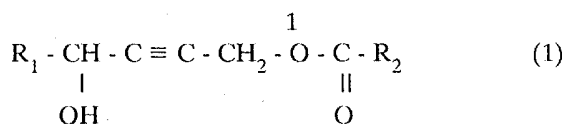
(54)

Přísada do slabě kyselých zinkovacích lázní,
jež brání spoluvylučování dvojmocného
železa do zinkového povlaku

(57) Přísada sestává ze sloučenin obecného

vzorce 1, kde znamenají R_1 - H-, n-alkyl,
kde $n = 1$ až 8, s řetězcem nerozvětveným i roz-
větveným, R_2 - 2-hydroxifenyl, 4-hydroxifenyl,
2,4-dihydroxifenyl, 2-hydroxi-3-sulfofenyl,
skupinu -CH(OH)-CH(OH)-COOH, jež jsou v ní obsaženy
samotné nebo ve směsích. Přísada vytváří v prostředí
slabě kyselé zinkovací lázně silné komplexy
zabraňující spoluvylučování železa do zinkového
povlaku, pokud koncentrace Fe^{2+} nepřekročí 35 mg
na 1000 ml. Je tak potlačeno zvyšování vnitřního
pnutí povlaků, pokles tažnosti a tmavnutí při pasi-
vací v chromátovacích přípravcích. Koncentraci
přísady je nutno udržovat v lázni v rozmezí
0,001 až 0,1 g na 1000 ml.

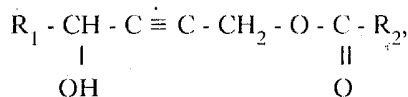




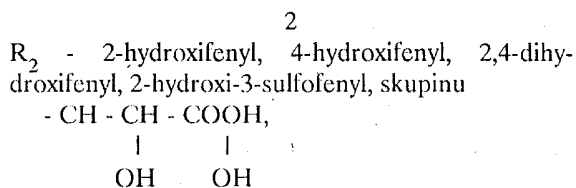
Vynález se týká přísady do galvanických slabě kyselých zinkovacích lázní s obsahem amonných solí, tj. na bázi chloridu nebo síranu zinečnatého a chloridu nebo octanu amonného, případně obou nebo bez amonných solí, tj. na bázi chloridu nebo síranu zinečnatého, chloridu sodného nebo draselného a kyseliny borité v nejrůznějších poměrech a leskutvorných přísad, již zajišťují vzhledové vlastnosti a parametry vylučovaných zinkových povlaků.

Všechny dosud používané slabě kyselé zinkovací lázně jsou citlivé na obsah cizích kovů - především železa, mědi, olova a jiných. Zvýšení obsahu přes určité koncentrace, řádově desítky miligramů na 1000 ml lázně, způsobuje prudké zhoršení parametrů povlaků. Poté je nutno přistoupit k čistícím operacím, jež jsou nákladné a často je při tom nutno lázně na určitý čas vyřadit z provozu. Z cizích kovů způsobuje největší obtíže dvojmocné železo. V lázních je prakticky vždy obsaženo, protože nejběžnějším upravovaným materiálem je konstrukční ocel tř. 11. Během pokovování dochází k napadání materiálu používaným zinkovacím elektrolytem ve stíněných místech tvarově složitějších předmětů, kde se již zinek nevylučuje, případně dochází k rozpouštění zboží spadlého do lázně během provozu. Koncentrace iontů dvojmocného železa tak v provozované lázni zvolna narůstá, až v koncentračním rozmezí 25 až 30 mg na 1000 ml dojde k prudkému zhoršení kvality povlaků - poklesne tažnost, zvýší se vnitřní pnutí a sníží se krycí schopnost lázně. Než však dojde k tomuto kritickému nahromadění, jsou ionty železa stále přítomny v roztoku a soustavně se podílejí na zhoršování kvality povlaků. Souvisí s tím i malá přilnavost zinkových povlaků k základnímu materiálu, praskání silnějších vrstev na proudově exponovanějších místech výrobků i tmavnutí povlaků při pasivaci v chromátovacích přípravcích.

Uvedené nedostatky odstraňuje přísada podle vynálezu, jež vytváří v prostředí slabě kyselých zinkovacích lázní s ionty dvojmocného železa silné komplexy zabráňující jeho vylučování a sestává ze sloučenin obecného vzorce



kde znamenají R_1 - H-, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ -, $n = 0$ až 7, s řetězcem nerozvětveným i rozvětveným



jež jsou v ní obsaženy samotné nebo ve směsích.

Bylo zjištěno, že uvedená přísada má schopnost potlačovat spoluvylučování železa do zinkového povlaku po celou dobu, než dojde ke kritickému nahromadění, kdy je nutno přikročit k regeneraci lázně. Provoz lázně je tak mnohem vyrovnanější a stabilnější, než tomu běžně bývá. Koncentraci přísady je nutno udržovat v rozmezí 0,001 až 0,1 g na 1000 ml lázně. Velmi výhodné je přísadu nadávkovat přímo do leskutvorných přísad a zajistit pravidelným dávkováním udržování její koncentrace na stejné úrovni.

Podrobné vysvětlení je podáno na následujících příkladech.

Příklad 1

Do leskle zinkovací lázně o složení 70 g chloridu zinečnatého, 30 g kyseliny borité, 150 g chloridu sodného, 5 g benzoanu sodného, 20 g neionogenního tenzidu (3 ethoxylové skupiny v molekule), 3 g kopolymeru ethylen a propylenglykolu (m.h. 2500), 0,05 g acetofenonu a 0,1 g benzylidenacetonu v 1000 ml lázně bylo postupně dávkováno dvojmocné železo a kvalita vylučovaných povlaků byla sledována na zkušebních panelech v Hullově cele pokovovaných při proudu 1 A po dobu 10 minut. V koncentračním rozmezí 0 až 12 mg Fe^{2+} byly povlaky lesklé a při ohybu v místě nejvyšších proudových hustot dobře tažné. V rozmezí 15 až 25 miligramů Fe^{2+} zvolna poklesla tažnost a vzorky začaly praskat, ve vyšších proudových hustotách byly lesklé, v nižších se vzhled změnil na polomat až mat. V rozmezí 25 až 35 mg Fe^{2+} byly vzorky křehké, ve vyšších proudových hustotách pololesklé, v nižších se povlak vůbec nevyloučil. Při okraji panelu v místě nejvyšších proudových hustot se objevil černý proužek, jehož intenzita zbarvení se při pasivaci v modrém chromátovacím přípravku ještě zvyšila.

Měření bylo provedeno znovu s výše popsanou lázní, do které bylo nadávkováno 0,05 g 2-butin-4-ol-1-sulfosalicilátu. Do lázně bylo dávkováno dvojmocné železo a výsledky hodnoceny zkušebním pokovením v Hullově cele stejným způsobem jako v předešlém případě. V koncentračním rozmezí 0 až 35 mg Fe^{2+} byly zinkové povlaky lesklé a dobře tažné. V rozmezí 35 až 40 mg Fe^{2+} došlo k prudkému poklesu tažnosti a v nízkých proudových hustotách se vyloučil pouze pololesklý povlak. V rozmezí 40 až 45 mg Fe^{2+} povlaky zkrchly, ztratily lesk a v nízké proudové hustotě se vůbec nevyloučily. Při pasivaci v modrém chromátovacím přípravku se v místě nejvyšších proudových hustot objevil náznak zčernání.

Příklad 2

Do lázně podle příkladu 1 bylo nadávkováno 0,01 gramu 2-butin-4-ol-1-sulfosalicilátu a 0,01 g 2-hexin-4-ol-1-salicilátu, přidáváno dvojmocné železo a výsledky hodnoceny zkušebním pokovením v Hullově cele jako v příkladu 1.

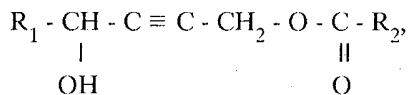
Zinkové povlaky byly lesklé a dobře tažné v koncentračním rozmezí 0 až 30 mg Fe^{2+} . V rozmezí 30 až 40 mg Fe^{2+} se zvolna snížila tažnost, v nízkých proudových hustotách se zinek přestal vylučovat vůbec, došlo k poklesu lesku i ve vyšších proudových hustotách. V rozmezí 40 až 45 mg Fe^{2+} povlaky zkřehly, ve vyšších proudových hustotách se lesk změnil v pololesk a v nízkých se povlak vůbec nevytloučil.

Z uvedených výsledků vyplývá, že hlavní oblast působení přísady podle vynálezu je v galvanických zinkovacích lázních, kde koncentrace dvojmocného železa nepřesáhla 35 mg na 1000 ml lázně. Vlastnosti lázně a parametry povlaků jsou zde minimálně ovlivněny, při zvýšení koncentrace nad 35 mg dochází k prudkému zhoršení a lázeň je nutno zregenerovat.

Vynález je možno využívat při zinkování ve slabě kyselých lázních v oblasti strojírenských a elektrotechnických podniků a výrobních družstev.

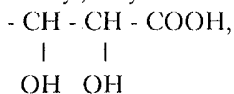
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Přísada do slabě kyselých zinkovacích lázní, jež brání spoluvylučování dvojmocného železa do zinkového povlaku, použitelná v lázních založených na bázi chloridu nebo síranu zinečnatého a chloridu nebo octanu amonného, případně obou nebo bez amonných solí, tj. na bázi chloridu nebo síranu zinečnatého, chloridu sodného nebo draselného a kyseliny borité v nejrůznějších poměrech, vyznačená tím, že sestává ze sloučenin obecného vzorce



kde znamenají R_1 - H-, CH_3 (CH_2)_n-, n = 0 až 7, s řetězcem nerozvětveným i rozvětveným

R_2 - 2-hydroxifenyl, 4-hydroxifenyl, 2, 4-dihydroxifenyl, 2-hydroxi-3-sulfofenyl, skupinu



jež jsou v ní obsaženy samotné nebo ve směsích.