



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258358

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 25 D 3/22

(22) Přihlášeno 06 08 85

(21) PV 5732-85

(40) Zveřejněno 17 12 87

(45) Vydáno 14 04 89

(75)
Autor vynálezu

DOSTÁL JAROSLAV ing., KUHNL ZBYNĚK ing., PRAHA, NOVOTNÝ MILOŠ ing.,
ŘÍČANY, PORAZIL FRANTIŠEK, ŠTUCBART VOJTĚCH ing., ŠULC JIŘÍ ing.,
ŽÁRUBA JIŘÍ, PRAHA

(54) Leskutvorná přísada pro elektrolytické vylučování zinkových povlaků
o tloušťkách do 50 μm

Leskutvorná přísada pro elektrolytické vylučování zinkových povlaků ze slabě kyselých zinkovacích lázní bez nebo s obsahem amonných solí, založená na bázi aromatických ketonů, sodných nebo draselných solí organických kyselin, neionogenních tenzidů připravených ethylenoxidací alifatických alkoholů, neionogenních tenzidů připravených kopolymerací ethylenoxidu s propylenoxidem a s obsahem 4-dimethylaminoazobenzenu, 4'-dimethylaminoazobenzen-3-sulfonové kyseliny, 4'-dimethylaminoazobenzen-2-karbo-
nové kyseliny, nebo 4'-hydroxiazobenzen-4-sulfonové kyseliny, jež převádějí rozkladné produkty aromatických ketonů vzniklé průchodem elektrického proudu při galvanickém pokovení do velmi málo škodlivé formy. Zajišťují tak dlouhodobou stálost parametrů povlaků a výrazně prodlužují interval, po kterém je nutno provádět čištění lázně oxidačními činidly a aktivním uhlím.

Vynález se týká leskutvorné přísady pro elektrolytické vylučování lesklých zinkových povlaků ze slabě kyselých zinkovacích lázní s obsahem amonných solí, sestávajících z chloridu nebo síranu zinečnatého a chloridu amonného, nebo bez amonných solí, sestávajících z chloridu nebo síranu zinečnatého, chloridu sodného nebo draselného a kyseliny borité.

Pro vylučování zinkových povlaků ze slabě kyselých lázní byla až dosud navržena řada organických látek, které ovlivňují průběh elektrokrystalizace a zajišťují vhodné parametry povlaků. Mechanismus jejich působení spočívá v sorpci na aktivních centrech krystalové mřížky základního kovu, což je příčinou zvýšení počtu krystalizačních center. Vznik jemně krystalického depozitu je předpokladem pro dosažení dobrých technických parametrů povlaků, především vyrovnávání a lesku.

V praxi se nejvíce rozšířilo použití kombinace solí organických kyselin např. octové, benzoové a aromatických ketonů např. acetofenonu, difenylketonu. Ty však nejsou ve vodných roztocích rozpustné a je nutno emulgovat je vhodnými tenzidy. Dobře se osvědčily např. polyethylen glykoly, kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu, ethoxylované vyšší mastné alkoholy apod.

Průchodem elektrického proudu při pokovování dochází k odbourávání aromatických ketonů a jejich rozkladné produkty se hromadí v lázni. Při překročení určité koncentrace dochází k poklesu vyrovnávání a lesku povlaků, krycí schopnosti a tažnosti a vzrůstá vnitřní pnutí. Kvalita povlaků se tak soustavně zhoršuje, příznivě působí pouze vynášení lázně na pokovované zboží, se kterou odchází i část nečistot. Při zařazení ekonomického neprůtočného oplachu, případně materiálovém uzavření okruhu pomocí speciální techniky, dochází ke znehodnocení lázně poměrně brzy.

Rozkladné produkty se z lázní odstraňují osvědčeným postupem, zpravidla se oxidují manganistanem draselným a reakční zplodiny se zachycují na aktivním uhlí. Tato operace je technicky i ekonomicky značně náročná. Lázeň je nutno odstavit z provozu, dochází ke ztrátám elektrolytu i částečnému rozkladu leskutvorných přísad.

Popsané nedostatky jsou odstraněny řešením podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že do leskutvorné přísady s obsahem aromatických ketonů jsou přidány aromatické azosloučeniny. Leskutvorná přísada určená pro vylučování lesklých zinkových povlaků do tlouštěk 50 μm je složena z neionogenních tenzidů připravených ethylenoxidací alifatických alkoholů o obecném vzorci $\text{R} - \text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$, kde R je alkyl o 8 až 20 uhlících, x je celé číslo 1 až 30, neionogenních tenzidů připravených kopolymerací ethylenoxidu a propylenoxidu o molekulové hmotě 1 000 až 12 000, sodných nebo draselných solí organických kyselin - kyseliny octové, benzoové, 4-methoxybenzoové a salicylové, aromatických ketonů - acetofenonu, methyl-2-naftylketonu, methylfenylketonu a benzylidenacetonu a aromatických azosloučenin - 4-dimethylaminoazobenzenu, 4'-dimethylaminoazobenzen-3-sulfonové kyseliny, 4'-dimethylaminoazobenzen-2-karbonové kyseliny a 4'-hydroxiazobenzen-4-sulfonové kyseliny. Přísada obsahuje vždy nejméně jednu látku z těchto pěti skupin sloučenin, organické rozpouštědlo - ethanol, propanol, izopropanol nebo aceton a dále vodu.

Bylo zjištěno, že tato přísada má schopnost umožnit v slabě kyselých zinkovacích lázních vylučování vysoce lesklých, dobře vyrovnaných, tažných povlaků s minimálním vnitřním pnutím, porozitou a dobrou přilnavostí k základnímu kovu a vzhledem k obsahu aromatických azosloučenin převádět rozkladné produkty vzniklé průchodem elektrického proudu do velmi málo škodlivé formy, což zajišťuje dlouhodobou stálost parametrů povlaků a minimální přerušování provozu lázně čistícími operacemi.

Podrobné vysvětlení je podáno na následujících příkladech.

P ř í k l a d 1

1 000 g leskutvorné přísady bylo připraveno smísením 220 g neionogenního tenzidu s alkylem o 8 uhlících a jednou ethoxylovou skupinou v molekule, 300 g kopolymeru ethylen a propylenoxidu o m.h. 1 000, 10 g 4-methoxybenzoanu sodného, 50 g benzylidenacetonu a 0,1 g 4-dimethylaminoazobenzenu, 300 g ethanolu, 119,9 g vody. Tato přísada byla nadávkována do zinkovací lázně, jež v 1 000 ml obsahuje 75 g chloridu zinečnatého, 150 g chloridu sodného, 30 g kyseliny borité v množství 4 ml.

V lázni byly pokovovány ocelové zkušební vzorky na závěsech při proudové hustotě 400 A na m², napětí 3,1 V a teplotě 21 °C po dobu 30 minut. Při pravidelném doplňování přísady 4 ml na 10 A.h došlo k viditelnému poklesu lesku a vyrovnávání zinkových povlaků po průchodu 170 až 200 A.h na 1 000 ml lázně.

Pro srovnání byla stejným způsobem zatěžována zinkovací lázeň s obsahem shodně připravené leskutvorné přísady, ale bez aromatické azosloučeniny. K srovnatelnému poklesu lesku a vyrovnávání zinkových povlaků došlo po průchodu 60 až 90 A.h na 1 000 ml.

P ř í k l a d 2

1 000 g leskutvorné přísady bylo připraveno smísením 300 g neionogenního tenzidu s alkylem o 20 uhlících a 24 ethoxylových skupin v molekule, 150 g kopolymeru ethylen a propylenoxidu o m.h. 2 500, 100 g octanu sodného, 0,1 g acetofenonu, 40 g benzylidenacetonu, 1 g 4'-dimethylaminoazobenzen-3-sulfonové kyseliny, 300 g propanolu a 108,9 g vody. Tato přísada byla nadávkována do galvanické lázně jako v příkladu 1 v množství 4 ml na 1 000 ml. Pokovovány byly vzorky rovněž jako v příkladu 1. K poklesu lesku a vyrovnávání došlo u zinkových povlaků po průchodu 190 až 230 A.h na 1 000 ml.

P ř í k l a d 3

1 000 g leskutvorné přísady bylo připraveno smísením 50 g neionogenního tenzidu s alkylem o 18 uhlících a 30 ethoxylových skupinách v molekule, 300 g kopolymeru ethylen a propylenoxidu o m.h. 12 000, 1 g benzoanu sodného, 60 g methylfenylketonu, 0,03 g 4'-dimethylaminoazobenzen-2-karbonové kyseliny, 300 g izopropanolu a 288,97 g vody. Tato přísada byla nadávkována do galvanické lázně jako v příkladu 1 v množství 4 ml na 1 000 ml. Pokovovány byly vzorky rovněž jako v příkladu 1. K poklesu lesku a vyrovnávání došlo u zinkových povlaků po průchodu 150 až 180 A.h na 1 000 ml.

P ř í k l a d 4

1 000 g leskutvorné přísady bylo připraveno smísením 200 g neionogenního tenzidu s alkylem o 8 uhlících a 11 ethoxylových skupinách v molekule, 50 g kopolymeru ethylen a propylenoxidu o m.h. 12 000, 70 g salicylanu draselného, 100 g methyl-2-naftylketonu, 0,01 g 4'-hydroxiazobenzen-4-sulfonové kyseliny, 200 g acetonu a 371,99 g vody. Tato přísada byla nadávkována do galvanické lázně jako v příkladu 1 v množství 4 ml na 1 000 ml. Pokovovány byly vzorky jako v příkladu 1. K poklesu lesku a vyrovnávání zinkových povlaků došlo po průchodu 160 až 190 A.h na 1 000 ml.

Vynález je možno využívat při galvanickém zinkování výrobků v oblasti strojírenských a elektrotechnických podniků a výrobních družstev.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Leskutvorná přísada pro elektrolytické vylučování zinkových povlaků o tloušťkách do 50 μm ze slabě kyselých zinkovacích lázní s obsahem amonných solí, sestávajících z chloridu nebo síranu zinečnatého a chloridu amonného, nebo bez amonných solí, sestávajících z chloridu nebo síranu zinečnatého, chloridu sodného nebo draselného a kyseliny borité, obsahující neionogenní tenzidy připravené ethylenoxidací alifatických alkoholů, neionogenní tenzidy připravené kopolymerací ethylenoxidu a propylenoxidu, soli organických kyselin a aromatické ketony, vyznačená tím, že sestává z

- 5 až 30 % hmot. neionogenních tenzidů o obecném vzorci $\text{R} - \text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$, kde R je alkyl o 8 až 20 uhlících, x je celé číslo 1 až 30

- 5 až 30 % hmot. neionogenních tenzidů připravených kopolymerací ethelnoxiu a propylenoxidu o molekulové hmotě 1 000 až 12 000

- 0,1 až 10 % hmot. sodných nebo draselných solí kyseliny octové, benzoové, 4-methoxybenzoové nebo salicylové

- 0,01 až 10 % hmot. acetofenonu, methyl-2-naftylketonu, methylfenylketonu nebo benzylden-acetonu

- 20 až 40 % hmot. ethanolu, propanolu, izopropanolu nebo acetonu

- 10 až 50 % hmot. vody

a dále obsahuje

- 0,01 až 0,1 % hmot. 4-dimethylaminoazobenzenu, 4'-dimethylaminoazobenzen-3-sulfonové kyseliny, 4'-dimethylaminoazobenzen-2-karbonové kyseliny nebo 4'-hydroxiazobenzen-4-sulfonové kyseliny přičemž obsahuje vždy nejméně jednu látku z uvedených skupin sloučenin.