



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 645

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 25 D 3/04

(21) PV 734-89.Q

(22) Přihlášeno 02 02 89

(40) Zveřejněno 14 11 89

(45) Vydáno 04 06 91

(75) Autor vynálezu NOVOTNÝ MILOŠ ing., ŘÍČANY,
ZÁRUBA JIŘÍ, PRAHA

(54) Přípravek určený k přípravě galvanických
lázní pro tvrdé chromování

(57) Přípravek je složen z 48,0 až 98 %
hmot. oxidu chromového, 1,0 až 20,0 %
hmot. síranu strontnatého, 0,1 až 10,0 %
hmot. oxidu, síranu, chromanu, štavelanu,
nebo uhličitanu skandia, yttria nebo lant-
hanu, jež jsou v přípravku zastoupeny sa-
motné nebo ve směsích, a dále obsahuje
1,0 až 20,0 % hmot. fluoridu vápenatého
a 0,075 až 2,0 % hmot. fluoridu ceritého.
Má schopnost udržovat v tvrdě chromova-
cích lázních vyrovnanou koncentraci fluo-
ridových iontů a tím zajišťovat vysokou
stabilitu technických parametrů lázní i
povlaků, především hloubkovou účinnost,
krycí schopnost, katodickou proudovou
účinnost a lesk. To se projevuje vyrovna-
nou kvalitou vylučovaných chromových
povlaků a minimální zmetkovitostí při vý-
robě z hlediska nedostatečné tloušťky
a špatných vzhledových vlastností.

Vynález se týká přípravku určeného k přípravě galvanických lázní pro tvrdé chromování.

Tvrdé chromové povlaky se vylučují z lázní s odlišným složením, než je tomu u lázní pro dekorativní chromování. V dnes už klasických lázních se používá oxid chromový v koncentraci obvykle 250 g/l a jako katalyzátor kyselina sírová v hmotnostním poměru k oxidu chromovému 1 : 100. Jejich nevýhodou je velmi nízká katodická proudová účinnost nepřesahující 10 %, hloubková účinnost i krycí schopnost a současně špatný vzhled vyloučených povlaků. Na proudově exponovaných místech se vytvářejí nárůstky, jež je pak nutno zbrušovat a pokud je požadován lesk, je nutno povlaky leštit.

Oxid chromový ubývající vlastním elektrochemickým procesem se musí periodicky doplňovat. Protože je obvykle znečištěn síranem, je nutno soustavně analyticky kontrolovat jejich obsah v lázni, aby nedošlo k porušení doporučeného poměru. Nízká hloubková účinnost a krycí schopnost se negativně projevují při pokovení složitějších dílů. Obvykle se zlepšují aplikací pomocných anod a nejrozsáhlejšího katodického stínění, což však znesnadňuje manipulaci s předměty a celkově prodražuje pokovení.

Výrazně zlepšení přineslo zavedení samoregulačních lázní s obsahem omezeně rozpustných síranů kovů alkalických zemin. Při pracovních podmínkách lázně udržují koncentraci síranů na konstantní hodnotě. Tím odpadá obvyklé kolísání jejich obsahu a provoz lázně je výrazně stabilnější.

Další zlepšení technických parametrů lázní i povlaků přineslo použití směsných katalyzátorů na bázi síranů a fluoridů. Proudovou účinnost zvyšují až na dvojnásobek, zlepšují hloubkovou účinnost i krycí schopnost. Pomocné anody i katodické stínění umožňují úplně vypustit, nebo alespoň omezit. Závažným problémem však zůstává stabilizace koncentrace fluoridů v lázních, neboť kolísání jejich obsahu se projevuje shodně jako při použití pouze síranových iontů, tj. kolísáním technických parametrů lázní i vylučovaných povlaků. Byla navržena celá řada omezeně rozpustných fluoridů ze skupiny alkalických zemin nebo lanthanidů, ale dosud nebylo dosaženo uspokojivých výsledků. Přidávky prvků ze skupiny skandia zlepšují vzhledové vlastnosti, ale na stabilizaci fluoridů nemají žádný vliv.

Uvedené nedostatky jsou odstraněny řešením podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že pro stabilizaci obsahu fluoridových iontů v lázni s koncentrací oxidu chromového 150 až 300 g/l, kde jsou sírany na konstantní úrovni udržovány ionty stroncia a pro zlepšení vzhledových vlastností jsou přidány sloučeniny prvků podskupiny skandia, jsou použity fluorid vápenatý a fluorid ceritý v hmotnostním poměru 11 : 1 až 13 : 1. Přípravek je tvořen 48,0 až 98,0 % hmot. oxidu chromového, 1,0 až 20,0 % hmot. fluoridu vápenatého, 0,075 až 2,0 % hmot. fluoridu ceritého, 1,0 až 20,0 % hmot. síranu strontnatého, 0,1 až 10,0 % hmot. oxidu, síranu, chromanu, ščavelanu nebo uhličitanu skandia, yttria nebo lanthanu, jež jsou zastoupeny samostatně nebo ve směsích.

Bylo zjištěno, že tento přípravek má schopnost udržovat v tvrdě chromovacích lázních vyrovnanou koncentraci fluoridových iontů a tím zajišťovat stabilitu technických parametrů lázní i povlaků, především hloubkovou účinnost, krycí schopnost, katodickou proudovou účinnost a lesk. To se projevuje vyrovnanou kvalitou vylučovacích chromových povlaků a minimální zmotkovitostí při výrobě z tloušťky a špatných vzhledových vlastností.

Podrobné vysvětlení je podáno v následujících příkladech.

Příklad 1

Do tvrdě chromovací lázně obsahující 250 g oxidu chromového na 1 000 ml bylo přidáno 45 g přípravku podle vynálezu o složení 88,0 % hmot. oxidu chromového, 5,5 % hmot.

fluoridu vápenatého, 0,44 % hmot. fluoridu ceritého, 7,5 % hmot. síranu strontnatého, 0,8 % hmot. síranu ytritého. Lázeň byla nasazena do vany o objemu 250 l a byla rozpracována průchodem proudu 2 A.h/l. V lázni byly pokovovány ocelové trubky o délce 250 mm a vnitřním průměru 27 mm. Pracovní podmínky pokovení byly - teplota lázně 50 až 60 °C byla postupně zvyšována po 2 °C, proudová hustota 4 000 až 6 000 A/m² byla postupně zvyšována po 500 A/m². Vylučovaná tloušťka povlaků byla 50 μm měřená ve střední části vnějšího pláště trubky. Po pokovení byly trubky podélně rozříznuty a proměřena vzdálenost, do které povlak zaběhl a jeho tloušťka v závislosti na vzdálenosti od okraje. Byly naměřeny tyto průměrné hodnoty: zaběhnutí 43 mm od okraje, tloušťky měřené po každých 5 mm od okraje na vnitřní straně trubky

vzdálenost (mm)	0	5	10	15	20	25	30	35	40
tloušťka (μm)	17	13	9	7	6	6	5	2	1

Srovnání bylo provedeno s lázní shodného složení, pouze s rozdílem, že v přípravku podle vynálezu byl fluorid ceritý nahrazen stejným množstvím fluoridu vápenatého. Parametry lázně byly proměřeny shodným způsobem jako v předchozím případě. Na rozříznutých trubkách byly naměřeny tyto průměrné hodnoty: zaběhnutí 38 mm od okraje, tloušťky měřené po každých 5 mm od okraje na vnitřní straně trubky

vzdálenost (mm)	0	5	10	15	20	25	30	35
tloušťka (μm)	21	14	8	4	3	2	1	1

Příklad 2

Do lázně jako v příkladu 1 bylo nadávkováno 30 g přípravku podle vynálezu o složení 80,0 % hmot. oxidu chromového, 6,0 % hmot. fluoridu vápenatého, 0,55 % hmot. fluoridu ceritého, 10,0 % hmot. síranu strontnatého, 0,7 % hmot. síranu skanditého, 0,3 % síranu ytritého. Postup zkoušek byl shodný jako v příkladu 1. Na rozříznutých trubkách byly naměřeny tyto průměrné hodnoty: zaběhnutí 52 mm od okraje, tloušťky měřené po každých 5 mm od okraje na vnitřní straně trubky

vzdálenost (mm)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
tloušťka (μm)	19	14	11	9	8	7	7	7	6	6	3

Srovnání bylo provedeno v lázni shodného složení, pouze s rozdílem, že v přípravku podle vynálezu byl fluorid ceritý nahrazen shodným množstvím fluoridu vápenatého. Na rozříznutých trubkách byly naměřeny tyto průměrné hodnoty: zaběhnutí 40 mm od okraje, tloušťky měřené každých 5 mm od okraje na vnitřní straně trubky

vzdálenost (mm)	0	5	10	15	20	25	30	35
tloušťka (μm)	22	14	8	5	5	4	4	2

Z porovnání výsledků pokusů vyplývá, že při použití přípravku podle vynálezu jsou při změnách pracovních podmínek parametry lázně podstatně stabilnější, než u lázni, kde není použito směsi fluoridu vápenatého a ceritého.

Vynález je možno využít v podnicích zabývajících se výrobou nebo aplikací přípravků pro tvrdé chromování.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Přípravek určený k přípravě galvanických lázní pro tvrdé chromování, vyznačený tím, že sestává z

- 48,0 až 98,0 % hmot. oxidu chromového
- 1,0 až 20,0 % hmot. síranu strontnatého
- 0,1 až 10,0 % hmot. oxidu, síranu, chromanu, šťavelanu nebo uhličitanu skandia, yttria nebo lanthanu, jež jsou v přípravku zastoupeny samotné nebo ve směsích

a dále obsahuje

- 1,0 až 20,0 % hmot. fluoridu vápenatého
- 0,075 až 2,0 % hmot. fluoridu ceritého