

(19) **DANMARK**

(10)

DK 178476 B1



(12)

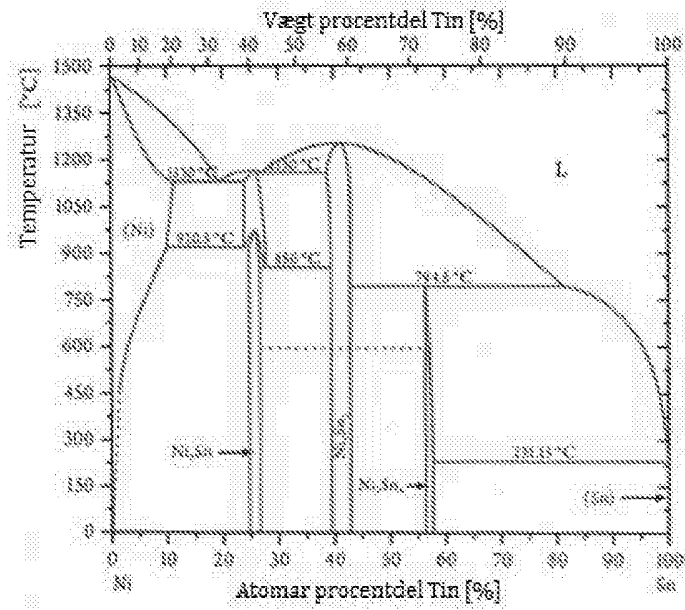
PATENTSKRIFT

Patent- og
Varemærkestyrelsen

-
- (51) Int.Cl.: *C 25 D 5/12 (2006.01)* *C 23 C 28/00 (2006.01)* *C 23 C 28/02 (2006.01)*
C 25 D 3/04 (2006.01) *C 25 D 3/06 (2006.01)*
- (21) Ansøgningsnummer: **PA 2013 00334**
- (22) Indleveringsdato: **2013-05-31**
- (24) Løbedag: **2013-05-31**
- (41) Alm. tilgængelig: **2014-12-01**
- (45) Patentets meddelelse bkg. den: **2016-04-11**
- (73) Patenthaver: **ELPLATEK A/S, Bybjergvej 7, 3060 Espergærde, Danmark**
Susanne Köhler, Ordrupvej 24 1, -4, 2920 Charlottenlund, Danmark
Nicklas Lütken, Islevhusvej 49, 2. mf., 2700 Brønshøj, Danmark
- (72) Opfinder: **Susanne Köhler, Ordrupvej 24 1, -4, 2920 Charlottenlund, Danmark**
Nicklas Lütken, Islevhusvej 49, 2. mf., 2700 Brønshøj, Danmark
- (54) Benævnelse: **Dekoratív krom-overflade som udelader brugen af hexavalente kromelektrolytter i produktionen, samt minimerer nikkelafrigivelse fra overfladen**
- (56) Fremdragne publikationer:
WO 2012/084262 A1
WO 2005/095667 A1
JP 59107096 A
JP 58161794 A
EP 0131274 A2
- (57) Sammendrag:
Glansforkromede overflader kendes fra utallige anvendelsesområder, men disse er oftest udfældet fra en hexavalent kromelektrolyt, på et underliggende belægningssystem bestående af elektrolytisk udfældet nikkel på kobber. Da den hexavalente kromelektrolyt i produktionen er karcinogen og mutagen ønskes den erstattet af uskadelige alternativer. Den færdige overflade vil desuden afgive nikkel som en del af korrosionsbeskyttelsesstrategien, hvilket kan give problemer med nikkellallergi for forbrugeren.
Dette patent beskriver den tilgængelige teknik, samt et nyt alternativt belægningssystem som eliminerer brugen af hexavalente kromelektrolytter og minimerer nikkelfrigivelsen fra overfladen. I den beskrevne løsning er der ingen underliggende nikkel-lag, men i stedet en elektrolytisk udfældet tin-nikkel legering med 45-55 at% nikkel og 55-45 at% tin, udfældet direkte på et underliggende kobberlag.

Fortsættes ...

FIG 1



Beskrivelse

Dette patent beskriver en belægningskombination til opnåelse af en dekorativ forkromet overflade som begrænser nikkelfrigivelse fra overfladen i overensstemmelse med EU direktiv 94/27/EC, samtidig med at den muliggør erstatning af forkromning baseret på hexavalente kromelektrolytter med forkromning baseret på trivalente kromelektrolytter, da hexavalent krom anses for værende både karcinogen og mutagen. Hexavalent krom skal udfases i 2017 jf. EU regulativ 348/2013.

Belægningen består af et top-lag af elektrolytisk udfældet krom til opnåelse af en dekorativ finish. Herunder et lag af en elektrolytisk udfældet tin/nikkel-legering som er særdeles korrosionsresistent, og dermed yder minimal frigivelse af nikkel. Under tin/nikkel-laget er et elektrolytisk udfældet kobber-lag udfældet fra en sur opløsning, da et sådant er alment kendt for at have gode nivellerende egenskaber, samt i en passende lagtykkelse, at yde god modstand imod mekanisk belastning, grundet kobbers gode duktilitet. Overfladebehandlinger forudgående kobber-laget, for at opnå kompatibilitet med varierende substrat-materialer, er velkendte i industrien.

Det er i dag kendt at udfælde glanskrom på en overflade af elektrolytisk udfældet nikkel for at opnå en blank overflade til dekorative formål og samtidigt fremme korrosionsbestandigheden af overfladen. Denne overflade er kendt under betegnelsen glansforkromning og meget eftertragtet inden for mange områder såsom møbeldesign, lamper, VVS-armaturer samt dekorative overflader på biler. Foruden at tjene dekorative formål kan forkromning også kan være udført for at fremme en teknisk, kemisk eller fysisk egenskab ved overfladen, eksempelvis høj hårdhed, lav friktion eller lav overfladespænding som kan kendetegne kromoverflader, afhængigt af belægningsprocessen.

Overfladen har dog den store ulempe at det er meget svært at undgå korrosion på længere sigt. Revner og defekter i kromlaget kan ikke undgås på grund af spændinger i det udfældede kromlag hvilket forårsager, at man vil introducere korrosion i det underliggende nikkellag. Dette grunder i at kromoxiden vil hæve det elektrokemiske potentiale betydeligt i forhold til det underliggende nikkels korrosionspotentiale, hvilket medfører at nikkellaget lokalt vil optræde som anode og korrodere med øget hastighed. Kromlaget vil optræde som katode med iltreduktion, som en plausibel katodereaktion.

Anode reaktion: $\text{Ni} = \text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^-$

Katodereaktion: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$

I mikroporøse eller mikrorevnede krombelægninger introduceres flere kunstigt frembragte defekter i kromlaget, som ikke påvirker overfladens visuelle fremtræden, og korrosionen fordeles jævnt over hele overfladen.

Ved at deponere flere nikkellag (*duplexnikkel*) typisk to med varierende svovlindhold under den mikroporøse eller mikrorevnede krombelægning, kan der opnås kontrollerede forskelle i korrosionspotentialerne mellem de forskellige nikkellag, hvorved en katodisk beskyttelse af den nederste nikkelbelægning tættest på substratet realiseres.

Denne opbygning af belægningssystemet, der udnytter langsom korrosion af udvalgte nikkellag i overfladen medfører implicit en begrænset levetid for glansforkromede overflader. Endvidere kan korrosionen medføre problemer i forbindelse med nikkeloverfølsomhed (nikkelallergi) da den underliggende nikkelbelægning vil opløses.

Alternativer til dette belægningssystem har længe været eftertragtet for at komme fri af disse problemer uden at give afkald på udseendet af overfladen. Nogle af disse er elektrolytisk udfældede; kobolt/tin-, nikkel/wolfram/kobolt- og nikkel/wolfram-legeringer. Problemet med disse legeringer er at man, på trods af gode korrosionsegenskaber ved nogle af overfladerne, ikke kommer fri af overfølsomhedsproblemerne, da kobolt giver mange af de samme problemer som nikkel, og ingen af belægningerne viser sig stabile nok til ikke at kunne fremprovokere en overfølsomhedsreaktion ved forlænget hudkontakt.

Patent WO 2012/084262 A1 beskriver en metode til at fremstille en korrosionsresistent belægning bestående af et krom lag udfældet på et tin/nikkel lag udfældet på et lag af nikkel. I denne kombination erstatter tin/nikkel laget det traditionelt udfældede mikroporøse nikkel lag og sikrer et højere potentiale end, og dermed en selektiv opløsning af, det underliggende glansnikkel lag. Således er denne belægningskombination ikke en realisering af en overflade til at reducere nikkel frigivelse fra overfladen

Patent WO 2005/095667 A1 beskriver en metode til at fremstille en dekorativ krombelægning som har de optiske egenskaber af et kromlag udfældet fra et hexavalent kromsyrebade, uden at gøre brug af et sådant. Patentet beskriver et substrat med en overlæggende metalbelægning som inkluderer en

tin/nikkel legering, hvor der på overfladen deponeres et lag af metallisk krom ved hjælp af PVD (fysisk vakuum fordampning). PVD processen er en deponeringsproces med produktionstekniske samt ikke mindst økonomiske komplikationer i forhold til elektrolytisk udfældning, og er i dag ikke en sandsynlig afløser til elektrolytisk udfældet krom, givet kromoverfladers store

5 produktionsvolumen. Uden dette lag adskiller belægningen sig ikke fra nuværende belægninger baseret på trivalent krom og er således ikke i konflikt med den nærværende opfindelse.

Patent JPS 59107096 A (abstrakt) beskriver en metode til at forbedre korrosions-, svejsbarheds- samt efterbehandlingsegenskaberne af en overflade ved på en ståloverflade at påføre et nikkel-lag,

10 og efterfølgende et tin/nikkel lag af komposition $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{Ni}) = 50\text{-}80 \text{ wt\%}$. De beskrevne egenskaber forbedres yderligere ved at kromatisere overfladen. En sådan behandling er ikke en udfældning af krom til dekorative formål, og således ikke et alternativ til nuværende glansforkromede overflader.

15 Patenterne JPS 58161794 A (abstrakt) samt EP 0131274 A2 beskriver begge overflader som indeholder både nikkel og tin, men de to elementer er deponerede ved individuelle processer, evt. i legering med jern. Tin/nikkel forbindelser kan efterfølgende skabes ved diffusionsprocesser, men jf. figur 1 vil en termisk efterbehandling skabe intermetalliske faser forskellige fra den elektrolytisk udfældede tin/nikkel legering beskrevet i nærværende opfindelse. Desuden beskriver de begge

20 efterfølgende en kromatering af overfladen og ikke en udfældning af krom til dekorative formål.

Figurfortegnelse:

Figur 1: Fasediagram for nikkel og tin. Læg mærke til at tin/nikkel-fasen ikke forefindes.

Figur 2: Korrosionspotentialer for forskellige metaller og galvaniske belægninger i en iltet NaCl opløsning 30 g/l ved stuetemperatur.

25

Figur 3: Polarisationsmåling af tin/nikkel belagt 254 SMO basismaterialer sammenlignet med 254 SMO basismaterialer.

Figur 4: Galvaniske koblinger for tin/nikkel med udvalgte metaller.

30 I et studie af nikkelaflgivelser fra metallegeringer fra 1988, udført af miljøstyrelsen (Miljøprojekt nr. 90, ISBN 87-503-7084-7) angives nikkelaflgivelsen fra en tin/nikkel legering til $\sim 0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{uge}$ i kunstig sved opløsning ved 30°C . Således kan en overflade af tin/nikkel betragtes som værende

sikker i forhold til nikkelafrigivelse ifølge EU-direktiv 94/27/EC, som angiver en grænse på $0,5\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{uge}$ i kunstigt sved jævnfør standard EN 1811:2011 for ting der bliver udsat for forlænget hudkontakt, og $0,2\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{uge}$ for ting der skal indsættes i kroppen såsom piercing, øreringe m.m.

5

Tin/nikkel legeringen er en elektrolytisk udfældet legering bestående af 65wt% tin og 35wt% nikkel, hvilket svarer til et 1:1 forhold mellem tin og nikkel atomer. Fasen kan ikke fremstilles ved en pyroteknisk formgivningsproces og vil opdeles i faser bestående af Ni_3Sn_2 og Ni_3Sn_4 hvis den opvarmes til over 350°C , jf. fasediagrammet for tin/nikkel legeringer (figur 1). Tin/nikkel er grå med en farve tæt på visse rustfrie stål, med en let røgfarvet eller rødlig glød. Hårdheden ligger på omkring 750 HV og duktiliteten er meget lav.

10

I denne opfindelse er tin/nikkel overfladen belagt med krom, og selvom defekter og revner i kromlaget er umulige at undgå, om end usynlige for det menneskelige øje, grundet kroms lave duktilitet, vil den blottede tin/nikkel overflade være minimal. Korrosionspotentiallet mellem det påførte krom lag og "as plated" tin/nikkel er lidt højere end korrosionspotentiallet for tin/nikkel belægningen alene målt i iltet havvand (se figur 2).

15

Legeringen påvirkes ikke af halogen-ioner og passiverer effektivt, også ved potentialer op til 1200mV i forhold til SHE i en 250mg/l kloridopløsning.

20

Blandt andet har emner fremstillet med et 10-15 μm tin/nikkel lag kunnet klare salttågekammertest (ASTM B117) i fire måneder uden synligt initieret korrosion på overfladen. Denne egenskab kan forklares ved at tin/nikkel danner et oxidlag, af typen $\text{Sn}_x\text{Ni}_y\text{O}_{2x+2y}$ som viser sig kemisk at være meget stabilt (passivt), og derfor vil udvise ingen eller meget ringe korrosion i et oxiderende miljø. Samtidig ligger potentiallet for tin/nikkel tæt på, men dog lavere end, kromoxidens. Dette gør at kromoxiden beskyttes katodisk af det underliggende tin/nikkel-lag, og derved ikke korroderer, mens laget af tin/nikkel, som tidligere nævnt, vil passivere. Iagttagelserne bekræftes via elektrokemiske polarisationsmålinger (figur 3). Det kan her fastslås at tin/nikkel udviser en korrosionsbestandighed, der er sammenlignelig med de bedste rustfrie stål. Efter det gennemførte eksperiment fremstår tin/nikkel belægningen uden væsentlige skader - den lidt forhøjede korrosionsstrøm i passivområdet, skyldes mindre defekter i tin/nikkel coatingen, der muliggør selektiv opløsning af det underliggende 100 nm tykke woodnikkel lag, der er nødvendigt at påføre grundet adhæsion til

25

30

det passive 254 SMO-stål. Ved test med tin/nikkel påført rustfrie stål som 904L og 254 SMO vil korrosion ved kraftig øget elektrokemisk potentiale (1500 mV) typisk altid forekomme som pitting i stålet medens tin/nikkel coatingen efter testen fremstår intakt.

- 5 Tin/nikkel pletteres aldrig direkte på stål, som i ovenstående test - men pletteres ofte på et elektrolytisk udfældet kobberlag der sikrer et optimalt, homogent og porefrit underlag, som beskytter grundmaterialet mod korrosion ved revner eller porer i de yderste lag. Dette kobberlag vil, under de fleste forhold, ligesom kromoxiden være katodisk beskyttet af tin/nikkel-laget og derved ikke blive udsat for korrosion.

10

Forskellen mellem potentialet af kobber og tin/nikkelbelægningen er forsvindende i en 250mg/l kloridopløsning, hvilket nedbringer den galvaniske koblingsaktivitet mellem kobber og tin/nikkel (figur 4). Her ses at den faradayske strøm ligger i omegnen af $0,2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ hvilket svarer til en korrosionshastighed i omegnen af $2\mu\text{m}$ om året af kobberet. Dette skyldes dannelsen af kobber-klor

15 komplekser og en resulterende sænkelse af korrosionspotentialet, hvilket kan vises termodynamisk. For de resterende koblinger går den strøm der måles for størstedelen til en passivering af tin/nikkel-laget. Endvidere bør man stille sig det klart at måleusikkerheden ved så lave strømme er af samme eller næsten samme størrelsesorden som strømmenes størrelser, og derfor giver grafen først og fremmest et billede af korrosionens meget lave størrelsesorden.

20

Konventionelle glanskrombade baseret på kromsyre (hexavalent krom) er ikke brugbare ved påføring af tynde lag krom på tin/nikkel. Efter processen viser overfladen sig at optræde partiel ubehandlet. Årsagen hertil skal søges i at tin/nikkel legeringen passiveres grundet den kraftige oxidation fra kromsyren. Det ville være muligt at påføre tin/nikkel en krombelægning fra et

25 hexavalent krombad hvis man aktiverede tin/nikkel overfladen vha. et tyndt nikkel-lag inden krombelægningen. Problemet ved den metode er, at man herved introducerer risikoen for nikkelafrigivelse til omgivelserne under brug og dermed ikke gør belægningssystemet nikkelallergi fri.

- 30 Ved i stedet at anvende en elektrolyt baseret på trivalent krom er det muligt at udfælde et kromlag direkte på tin/nikkel laget med samme eller bedre dækkeevne end ved udfældning af hexavalent krom på nikkel.

- Levetiden for en overflade bestående af et kobberlag, et tin/nikkel-lag samt et kromlag vil, i et korrosivt miljø såsom havvand eller i hudkontakt under indvirkning af kropssved, have langt bedre holdbarhed end konventionelle glansforkromede overflader, hvad enten de er baseret på duplex nikkel med mikroporøst eller mikrorevnet krom eller konventionelle glanskrombelægninger. Den nye belægningskombination vil således være et unikt alternativt til "høj kvalitets" glansforkromning og kan dermed anvises en ny metode, der muliggør udfasning af hexavalent krom fra mange processer hvor man hidtil ikke har gjort det på grund af dårlig præstation fra trivalente krombade anvendt som topcoat på glansnikkel belagte overflader.
- 10 Den nye belægningskombination giver også mulighed for at kunne anvendes ved POP (plating on plastics) og kan sikre at trivalent krom kan anvendes til al krombelægning indenfor bilindustrien, hvor hexavalent krom på glansnikkel belægninger er den foretrukne løsning i dag. Den indledende forbehandling af polymerer (primært ABS) før plettering med kemisk Cu eller Ni, typisk en ætsning, kan foretages på flere måder, men bliver ofte gjort med krom-svovl-syre (hexavalent krom), da der alligevel forefindes mindst et kromsyrebade i proceslinjen. Hvis dette skiftes til et trivalent krombade vil det blive meget attraktivt at bruge andre ætsningsmetoder til forbehandlingen, da man på den måde kan fjerne hexavalent krom helt fra produktionen indenfor automobil industrien, og dermed de sundhedsmæssige problemer forbundet med dette.
- 20 Andre fordele ved at bruge tin/nikkel direkte under kromlaget vil være, at man kan spare meget materiale, især nikkel, i forhold til normale krompletteringsprocesser, idet et tin/nikkel-lag med en tykkelse på 5µm - 10µm yder tilstrækkelig korrosionsbeskyttelse i de fleste applikationer. Hertil kommer at belægningen ikke vil være særlig følsom overfor mekanisk belastning; idet kobberbelægningen er duktil og ved galvanisk kobling ikke er særlig aktiv (se figur 1).
- 25 Endvidere vil antallet af processer i forbindelse med glansforkromning nedsættes kraftigt. Hvor man nu har helt op til tre nikkellag med en samlet tykkelse på op til 70µm til en glansforkromet overflade vil man kunne nøjes med et lag af tin/nikkel påført en kobberbelægning af god kvalitet og samtidig opnå bedre korrosionsbeskyttelse end det er muligt når man lægger krom på nikkel. Ved plettering med kobber, kan der generelt opnås langt bedre materialefordeling end det kendes fra nikkel.
- 30

Hertil kommer at tin/nikkel processen er blandt de galvaniske processer der kan give bedst makrospredning. Dette åbner mulighed for at selv komplekse geometrier kan coats optimalt med den anviste proces.

- 5 Forskellige emner ville skulle behandles på forskellig vis, baseret på materiale, før en pålægning af en overflade som her beskrevet. I det følgende gives eksempler på hvordan nogle materialer kunne klargøres. Mellem alle processer bør renses med deioniseret vand.

Et metalemne ville typisk blive forbehandlet som følger:

- Mild alkalisk dyppeaffedter. For eksempel SLOTOCLEAN AK 90.
- 10 • El-affedter. For eksempel SLOTOCLEAN EL DCG.
 - For messing bør man benytte katodisk affedtning, og stålemner bør affedtes anodisk ifølge anbefalinger i databladet.
- Dekapering.
 - Her bør benyttes Tørsyre eller svovlsyre, da den efterfølgende kobberproces kan
 - 15 være følsom over for kloridforureninger.
- Hvis man arbejder med et stålemne bør man her påføre en kobber- eller nikkel-strike
- Kobberplettering
 - Alt efter emnets geometri og ønsket overflade kan benyttes en lang række processer. Eksempelvis kunne man for en blank overflade fra et surt bad benytte Schlötters
 - 20 glanskobberbad TB 10, som har et kobberindhold på 43 – 50 g/l, et svovlsyreindhold på 70 – 100 g/l og et kloridindhold på 50 -120 mg/l, foruden en række tilsætninger kaldet TB 11, TB 12 og TB 13, eller SLOTOCOUP TB 50, eller CUPRUM 10 hvis et alkalisk kobberbad er ønsket eller påkrævet. Man kunne også forestille sig at en mat overflade ønskes hvortil man kan benytte et kobberbad med en mat udfældning.
- 25 • Tin/nikkel-plettering
 - Til dette kunne for eksempel bruges GalvaLoy NS11 fra Galvanord, som har et tin(II)-indhold på 20 – 25 g/l, et nikkelindhold på 55 – 65 g/l, et fluoridindhold der er højt nok til at kompleksdanne alt tin i badet, foruden nogle glansfremmende tilsætninger.
- 30 • Forkromning

- Her kan benyttes forskellige trivalente krombade alt efter hvilke egenskaber man ønsker hos overfladen. For en klassisk glansoverflade kunne bruges SLOTOCHROM DR 60 fra Schlötter.

Hvis et plastemne ønskes pletteret kunne processen være som følger:

- 5 • Bejdsning
 - Her kunne oplagt benyttes bejdsningsprocesser der ikke indeholder kromsyre, for at undgå sundhedsrisici forbundet med dette.
- Aktivering i kolloid palladium
- Accelerator (Fjernelse af tinioner fra aktiveringsprocessen)
- 10 • Autokatalytisk udfældning af nikkel eller kobber
 - Her bør benyttes et alkalisk nikkel- eller kobberbad da disse typisk har lavere arbejdstemperatur end et surt kemisk nikkel- eller kobberbad.
- Kobberplettering
- Tin/nikkel-plettering
- 15 • Forkromning

Ved at anvende den, i dette patent beskrevne, belægning, bestående af et elektrolytisk udfældet krom-lag over en elektrolytisk surt udfældet kobber belægning, hvorimellem en elektrolytisk udfældet tin/nikkel legering er udfældet, vil man ikke blot opnå en bedre korrosionsbeskyttelse, 20 men også have lavere materialeomkostninger og produktionstid, sammenlignet med traditionelle glansforkromede overflader, baseret på underlag af nikkel. Overfladen vil ligeledes overholde de af EU direktiv 94/27/EC givne grænseværdier for frigivelse af nikkel fra overfladen, idet nikkel atomerne er stærkt kemisk bundet i tin/nikkel legeringen. Samtidig åbnes en optimal mulighed for helt at udfase hexavalent krom fra den dekorative kromplettering, hvis kromlaget udfældes fra et 25 trivalent krombad.

Patentkrav

1. En dekorativ metallisk krombelægning, der er elektrolytisk udfældet fra en opløsning indeholdende trivalent krom, på et elektrolytisk udfældet lag af en tin-nikkel legering indeholdende 45-55 at% nikkel og 55-45 at% tin, kendetegnet ved at tin-nikkellaget er udfældet på et elektrolytisk udfældet kobberlag.
2. En krombelægning ifølge ovenstående krav, kendetegnet ved at overfladen på krombelægningen udviser et korrosionspotentiale som er højere end tin-nikkel legeringens, eller maksimalt 50 mV lavere end tin-nikkel legeringens.
3. En krombelægning ifølge ovenstående krav, kendetegnet ved at kobberlaget er udfældet på et substrat af metal, plastik, keramik eller en komposit vilkårligt sammensat af disse.

FIG 1

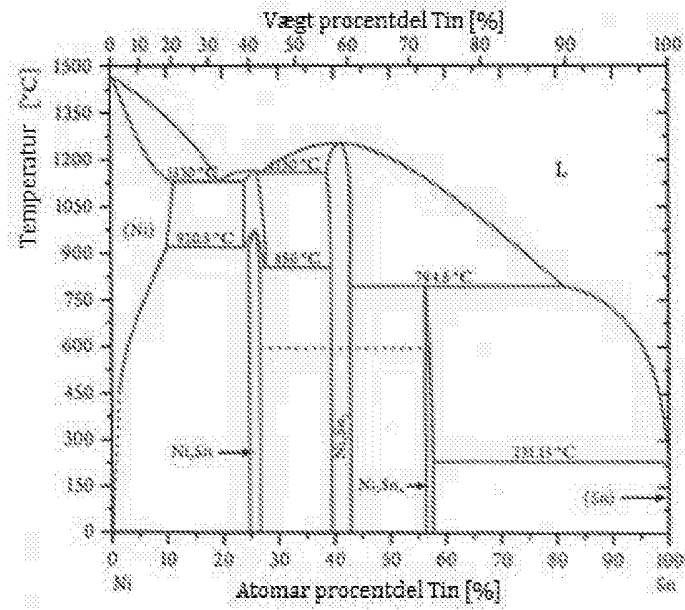


FIG 2

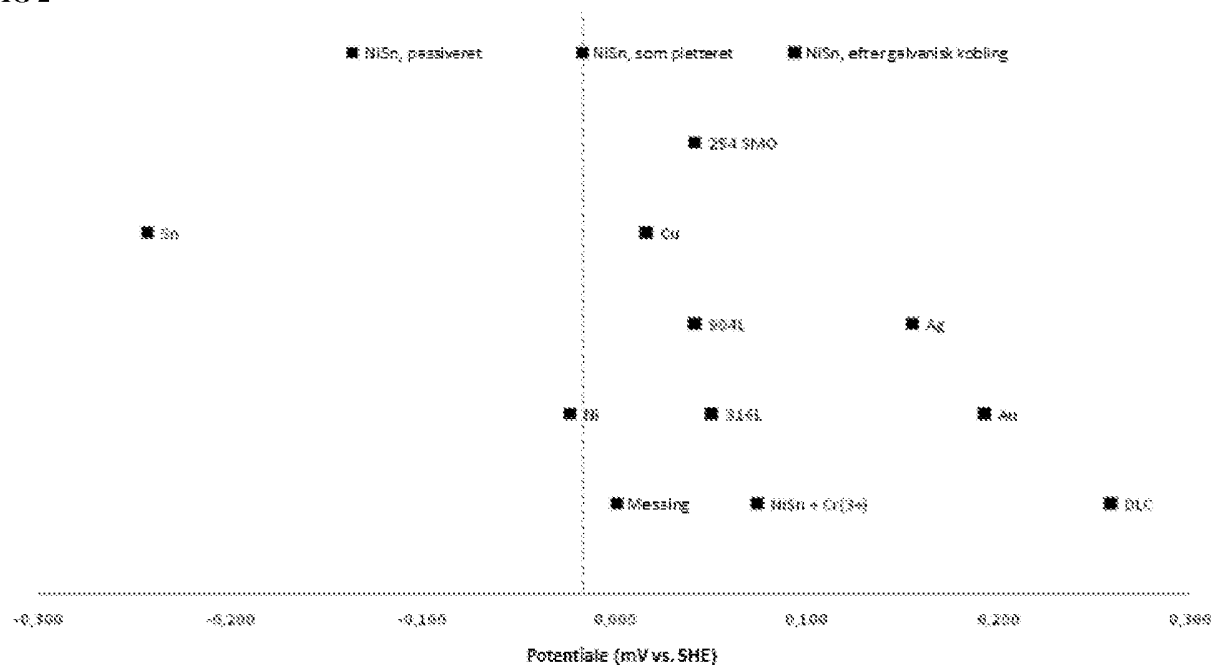


FIG 3

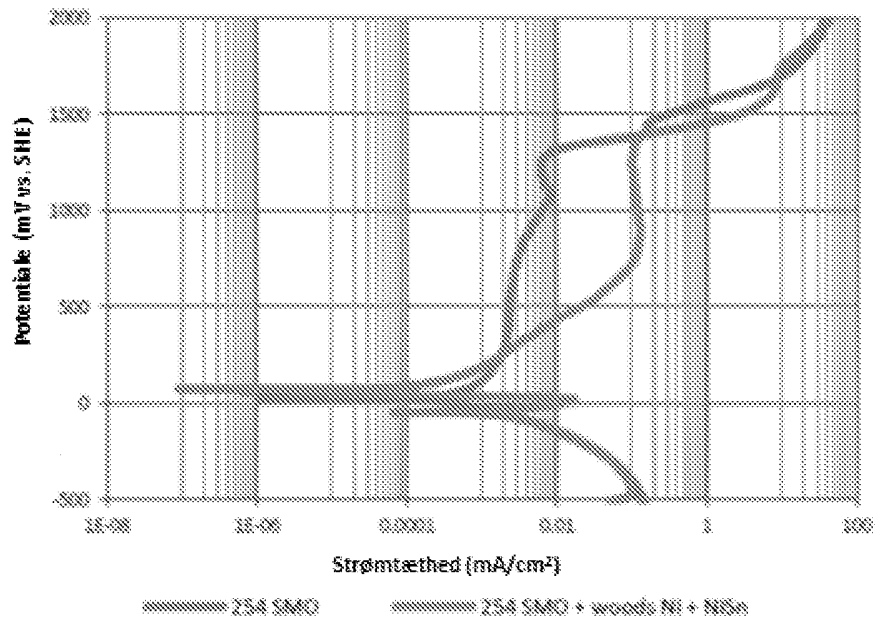


FIG 4

