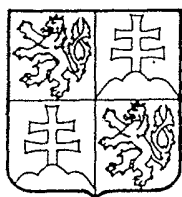


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

271 564

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 25 D 3/12

(21) PV 5511-87.H
(22) Přihlášeno 21 07 87

(40) Zveřejněno 13 10 89
(45) Vydáno 09 09 91

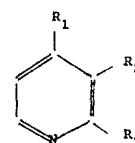
(75) Autor vynálezu

DOSTÁL JAROSLAV ing., PRAHA
NOVOTNÝ MILOŠ ing., ŘÍČANY
ZÁRUBA JIŘÍ, PRAHA

(54)

Leskutvorná přísada do pololeskle
niklovacích lázní

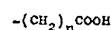
(57) Leskutvorná přísada je složena ze solí karboxylových kyselin s alkalickými kovy, derivátů acetylenických sloučenin, vody a derivátů pyridinu obecného vzorce 1, kde znamenají R_1 , R_2 , R_3 - H, alifatický alkyl o C_1 až C_8 , alifatický alkenyl o C_1 až C_8 , vzorec 2, vzorec 3, $n = 1$ až 8, $-COOH$, $CONH_2$, $-SO_3H$, $-OH$. Obsahuje vždy nejméně jednu látku z uvedených skupin sloučenin. Má schopnost potlačovat katalytické působení zbytků organických sloučenin ulpělých na povrchu předmětů s vyloučenou pololesklou vrstvou niklu a tak účinně bránit vzniku pasivních oxidových vrstev. Účinné látky jsou obsaženy přímo v niklovací lázni, není nutno provádět aktivaci vyloučených povlaků před dalším niklováním. Aplikací této přísady se výrazně snižuje mezivrstevové loupání a tím zmetkovitost při galvanickém pokovení vícevrstevnými niklovými povlaky.



(1)



(2)



(3)

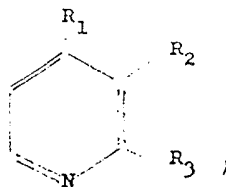
Vynález se týká leskutvorné přísady do pololeskle niklovacích lázní složených ze síranu nikelnatého, chloridu nikelnatého, kyseliny borité a organických látek snižujících vnitřní pnutí a podporujících tvorbu pololesku.

U galvanicky vylučovaných niklových povlaků je vedle vzhledových vlastností pokoveného zboží velmi důležitým parametrem korozní odolnost. Souvisí s životností pokoveného výrobku v daném korozním prostředí. U jednovrstvých niklových povlaků závisí na tloušťce - niklové vrstvy se v průběhu elektrokrytalizace uzavírají, tj. stávají se bezporézními, až při tloušťkách 15 až 20 μm - a dále na jeho elektrochemické ušlechtilosti, která je ovlivněna množstvím nečistot zabudovaných do krystalové mřížky niklu při jeho vylučování. Z tohoto hlediska je nejškodlivější nečistotou síra, jež je součástí většiny organických sloučenin používaných v leskle niklovacích lázních. Proto byl vyvinut systém vícevrstvých povlaků, kde se na základním kovu - obvykle oceli - vyloučí vrstva velmi ušlechtilého pololesklého niklu, od kterého se očekává kvalitní vyrovnaní a minimální vnitřní pnutí a na ní další vrstva lesklého, ale sítou znečištěného, a proto elektrochemicky méně ušlechtilého niklu. V případě porušení celistvosti systému dvou vrstev, např. pórem nebo mechanicky, se do tohoto místa soustředí korozní působení okolního prostředí. Potenciálový rozdíl mezi oběma vrstvami způsobuje, že část elektrochemického korozního děje probíhá mezi niklovými povlaky a základní, méně ušlechtilý materiál je tak do jisté míry odstíněn. Popsané skutečnosti byly ještě dále rozpracovány v systémech tří i vícevrstvých povlaků, ale v praxi se nejvíce rozšířila kombinace lesklého a pololesklého niklu.

V lázních pro pololesklé niklování není možno používat obdobné organické sloučeniny jako v leskle niklovacích lázních. Vnitřní pnutí místo derivátů aromatických sulfokyselin snižují soli karboxylových kyselin s alkalickými kovy, např. mravenčan, octan, benzoan, ftalan. Pololesk, který způsobuje zvětšení plochy a tím lepší přilnavost vrstev, zajišťuje kombinace alifatických aldehydů, např. formaldehydu, acetaldehydu, trichloroacetaldehydu s acetylenickými sloučeninami, jež se používají i v leskle niklovacích lázních, např. 2-butan-1,4-diol, 3-hexin-2,5-diol, monoethoxylovaný 2-propin-1-ol atd. Acetylenické sloučeniny současně způsobují vyrovnávací účinnost pololeskle niklovacích lázní.

Při praktickém vylučování dvou i vícevrstvých povlaků v automatických i ručně ovládaných linkách, jsou předměty na závěsech přemisťovány přes systém oplachových van s vodou z jedné funkční vany do druhé. Interval, po které jsou předměty vystaveny působení vnější atmosféry, jsou často až několik minut. Během této doby se za aktivního katalytického spolupůsobení ulpělých zbytků organických sloučenin vytvoří na povrchu pasivní oxidová vrstva, jež je příčinou snížené přilnavosti dalších niklových vrstev, případně mezivrstevového loupání. Tento efekt je u pololesklých povlaků ještě zesilován přítomností záměrně vytvořených mikronerovností, jež jsou nositeli pololesku. Vznik pasivity mohou podpořit ještě další jevy, např. vznik bipolárních elektrod na předmětech při nevhodném prostorovém rozmístění závěsů a anod ve vaně apod. Důsledkem je zvýšená zmetkovitost výroby, kterou je třeba nákladně opravovat. Řada výrobců nabízí přípravky, které zpásivované vrstvy aktivují. Jejich většímu využití brání skutečnost, že galvanickou linku je pak nutno rozšířit o jednu nebo více van, což nebývá z prostorových důvodů možné.

Popsané nedostatky jsou odstraněny řešením podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že do leskutvorné přísady jsou přidány deriváty pyridinu. Leskutvorná přísada je složena z acetylenických derivátů - 2-butan-1,4-diolu, 3-hexin-2,5-diolu, monoethoxylovaného nebo diethoxylovaného 2-butan-1,4-diolu, monoethoxylovaného 2-propin-1-olu, N,N-dimethyl-2-propin-1-aminu, N,N-diethyl-2-propin-1-aminu, soli karboxylových kyselin s alkalickými kovy - mravenčanu, octanu, benzoanu, ftalátu, salicylanu, nethoxybenzoanu, a derivátů pyridinu obecného vzorce



kde znamenají R_1, R_2, R_3 - H, alifatický alkyl o C_1 až C_8 ,
 alifatický alkenyl o C_1 až C_8 ,
 $-(CH_2)_nOH$, $-(CH_2)_nCOOH$, $n = 1$ až 8 , $-COOH$, $CONH_2$, $-SO_3H$, $-OH$,

V leskutvorné přísadě je obsažena vždy nejméně jedna látka z uvedených skupin sloučenin a zbytek tvoří voda.

Bylo zjištěno, že leskutvorná přísada má schopnost potlačovat katalytické působení zbytků organických sloučenin ulpělých na povrchu předmětů s vyloučenou pololesklou vrstvou niklu, a účinně tak bránit vzniku pasivních oxidových vrstev. Vzhledem k tomu, že deriváty pyridinu nemají žádný negativní vliv na kvalitu pololesklých povlaků, lze je prostřednictvím leskutvorné přísady přímo nadávkovat do funkční lázně a jejich pravidelným dávkováním udržovat jejich koncentraci na optimální hodnotě. Do galvanické linky pak není nutno instalovat žádné další vany určené pro aktivaci povrchu pololesklých povlaků. Aplikací této přísady se výrazně snižuje výskyt mezivrstevového loupání, a tím zmetkovitost při galvanickém pokovování vícevrstevnými niklovými povlaky.

Podrobné vysvětlení je podáno na následujících příkladech.

Příklad 1

Do niklovací lázně o složení 300 g síranu nikelnatého, 40 g chloridu nikelnatého, 40 g kyseliny borité, 1 g salicylanu sodného, 0,0002 g formaldehydu, 0,03 g trichloracetaldehydu v 1 000 ml roztoku bylo přidáno 0,5 g leskutvorné přísady složené z 30 % hmot. 3-hexin-2,5-diolu, 5 % hmot. diethoxylovaného 2-butan-1,4-diolu, 3 % hmot. N,N-diethyl-2-propin-1-aminu, 2,5 % hmot. salicylanu sodného, zbytek do 100 % hmot. voda.

V této lázni byly pokovovány ocelové desky o rozměrech 150 x 100 x 2 mm při pracovních podmínkách - katodická proudová hustota 300 A na m^2 , teplota 58 °C, pH 3,8 na tloušťku povlaku 15 μm . Pokovené desky byly po opláchnutí vodou ponechány na volné atmosféře po dobu tvořenou násobky 30 s a potom pokoveny v leskle niklovací lázni na tloušťku vrstvy 10 μm . První příznaky mezivrstevového loupání se projevíly již po 120 s na okrajích desek. Po 240 s se povlak lesklého niklu odlupoval v pruzích, po 360 s se na okrajích odlupoval v pruzích, ve střední části desek vytvořil nepravidelné oblasti různě velkých opadávajících šupin.

Do 1 000 ml niklovací lázně o složení jako v předchozím případě bylo nadávkováno 0,5 g leskutvorné přísady jako v předchozím případě, pouze s rozdílem, že do přísady bylo přidáno 1 % hmot. derivátů pyridinu, kde R_1 - H, R_2 - $-COOH$, R_3 - H. Desky byly pokovovány za shodných podmínek jako v předchozím případě. Náznaky mezivrstevového loupání na okrajích desek se projevíly až po 300 s. Po 420 s se povlak odlupoval v pruzích, k rozpraskání ve střední části desek došlo po 540 s, povlak však měl tendenci vytvářet velké šupiny, ve svém středu pevně lnoucí k podkladu.

Příklad 2

Do 1 000 ml niklovací lázně o složení jako v příkladu 1 bylo nadávkováno 0,5 g leskutvorné přísady jako v příkladu 1, pouze s rozdílem, že do přísady bylo přidáno 0,4 % hmot. derivátu pyridinu, kde R_1 - H, R_2 - $-COOH$, R_3 - H a 0,1 % hmot. derivátu pyridi-

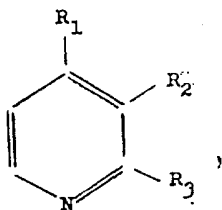
nu, kde R_1 - -H, R_2 - -H, R_3 - $-(CH_2)_4OH$.

Desky byly pokovovány za shodných podmínek jako v příkladu 1. Náznaky mezivrstevového loupání na okrajích desek se projevily po 360 s, v pružích se povlak odlupoval po 420 s, k rozpraskání ve střední části desek došlo po 510 s, vzhled šupin byl shodný jako v předchozím případě, tj. ve svém středu lnuly k podkladu.

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

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Leskutvorná přísada do pololeskle niklovacích lázní složených ze síranu nikelnatého, chloridu nikelnatého, kyseliny borité a organických látek snižujících vnitřní pnutí a podporujících tvorbu pololesku, obsahující soli karboxylových kyselin s alkalickými kovy a deriváty acetylenických sloučenin, vyznačená tím, že se skládá z 0,5 až 10,0 % hmot. mravenčanu, octanu, benzoanu, methoxybenzoanu, salicylanu a ftalátu sodného nebo draselného, 0,5 až 40,0 % hmot. 2-butin-1,4-diolu, 3-hexin-2,5-diolu, monoethoxylovaného nebo diethoxylovaného 2-butin-1,4-diolu, monoethoxylovaného 2-propin-1-olu, N,N-dimethyl-2-propin-1-aminu, N,N-diethyl-2-propin-1-aminu, 60,0 až 99,0 % hmot. vody a dále obsahuje 0,05 až 2,0 % hmot. derivátů pyridinu obecného vzorce -



kde znamenají R_1 , R_2 , R_3 - -H, alifatický alkyl o C_1 až C_8 , alifatický alkenyl o C_1 až C_8 ,

$-(CH_2)_nOH$, $-(CH_2)_nCOOH$, $n = 1$ až 8, $-COOH$, $-CONH_2$, $-SO_3H$, $-OH$ a obsahuje vždy nejméně jednu látku z uvedených skupin sloučenin.