

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **239004**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427185**

(22) Data zgłoszenia: **26.09.2018**

(51) Int.Cl.

C25D 3/56 (2006.01)

C25D 3/06 (2006.01)

C25D 3/38 (2006.01)

C23C 22/52 (2006.01)

C22C 9/00 (2006.01)

C25D 7/00 (2006.01)

(54) **Kąpiel do galwanicznego osadzania powłoki stopowej Cu-Cr
oraz sposób otrzymywania powłok stopowych Cu-Cr
na trudno spajalnych podłożach przewodzących**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

29.07.2019 BUP 16/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

25.10.2021 WUP 30/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

IRENEUSZ CIEPACZ, Wrocław, PL

ZBIGNIEW MIRSKI, Wrocław, PL

TOMASZ WOJDAT, Bogdaszowice, PL

**JACEK GRZEGORZ CHĘCMANOWSKI,
Brzeg, PL**

KAZIMIERZ GRANAT, Oborniki Śląskie, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Anna Meissner

PL 239004 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kąpiel do galwanicznego osadzania powłoki stopowej Cu-Cr oraz sposób otrzymywania powłoki stopowej Cu-Cr na trudno spajalnych podłożach przewodzących, a w szczególności na podłożach z magnezu, tytanu, aluminium i ich stopach oraz materiałach kompozytowych na bazie grafitu z miedzią.

Stop Cu-Cr, otrzymywany sposobem według wynalazku, ma zastosowanie w wielu dziedzinach. Można go zastosować w galwanotechnice, jako powłokę techniczną miedzianą o podwyższonej odporności na ścieranie oraz w procesach budowy maszyn jako warstwę pośrednią w procesach lutowania miękkiego i twardego materiałów trudno spajalnych, takich jak kompozyty grafitowe, stopy aluminium, tytanu i magnezu.

Dotychczas w literaturze opisane są kąpiele i sposoby galwanicznego osadzania powłok z czystej miedzi i chromu oraz mosiądzu i brązów. Miedziowanie przeprowadza się z kąpeli kwaśnych, alkalicznych (pirofosforanowych) i cyjankowych. Są to typowe kąpiele, stosowane w przemyśle do miedziowania, mające jednak ograniczenia w zastosowaniu. Powłokę miedzianą z kąpeli kwaśnej można nakładać bezpośrednio tylko na podłoża z miedzi i jej stopów, wszystkie inne materiały podłoża (stal, stopy aluminium) wymagają warstw pośrednich, np. niklu. W kąpeli alkalicznej (bezcyankowej) otrzymuje się bezpośrednio powłoki miedziane na podłożach stalowych, ale są to procesy mało wydajne i drogie w eksploatacji. W kąpielach cyjankowych możliwe jest pokrywanie wszystkich rodzajów podłoża, ale z uwagi na toksyczne właściwości kąpeli zostały one praktycznie wycofane z użycia i są stosowane tylko w produkcji specjalnej.

Otrzymywanie powłok stopowych miedzi, np. mosiężnych jest szeroko opisane w literaturze branżowej. W opisie wynalazku PL 162893 B1, przedstawione jest nakładanie powłok mosiężnych z kąpeli o składzie: $\text{CuCN } 28 \div 63 \text{ g/dm}^3$, $\text{Zn(CN) } 10 \div 27 \text{ g/dm}^3$, $\text{NaCN } 55 \div 115 \text{ g/dm}^3$, związki stabilizujące pH NH_4OH i Na_2CO_3 oraz substancje blaskotwórcze w postaci sodowych soli amino sulfonowych. Temperatura procesu zawarta jest w zakresie $20 \div 45^\circ\text{C}$, a gęstość katodowa prądu w przedziale $0,2 \div 0,8 \text{ A/dm}^2$.

Znane są również inne rozwiązania opisane w patentach: PL 73791, PL 140089 i PL 282030, które podają analogiczne opisy różniące się tylko składem podstawowych składników i dodatkiem wybłyszczającym.

W doniesieniach literaturowych, nie ma wzmianek na temat kąpeli galwanicznych do osadzania powłoki stopowej Cu-Cr, natomiast są doniesienia o otrzymywaniu tych stopów w procesach metalurgicznych, które mają zastosowanie w energetyce.

Celem wynalazku jest otrzymywanie powłoki stopowej Cu-Cr w procesie galwanicznym oraz sposób jej nakładania na trudno spajalnych podłożach przewodzących, takich jak: magnez tytan, aluminium i ich stopy oraz kompozyty grafitowe.

Istota sposobu otrzymywania powłoki stopowej Cu-Cr na podłożach trudno spajalnych polegający na jej galwanicznym osadzeniu z kąpeli stanowiących wodny roztwór soli miedzi i chromu charakteryzujący się tym, że osadzanie galwaniczne prowadzi się z kąpeli stanowiącej mieszaninę soli, miedzi, chromu, która zawiera sól chromu w postaci chlorku chromu III w przeliczeniu na metal $8 \div 12 \text{ g/dm}^3$, sól miedzi w postaci chlorku miedzi II w przeliczeniu na metal $12 \div 15 \text{ g/dm}^3$ oraz chlorek amonu jako sól przewodzącą w ilości $80 \div 120 \text{ g/dm}^3$ przy użyciu metody impulsowej o zmiennej gęstości prądu $3,0 \text{ A/dm}^2$ i $0,8 \text{ A/dm}^2$ przez okres czasu minimum 40 minut.

Korzystnie, jest przeprowadzić elektrolizę w temperaturze 60°C , przy pH kąpeli galwanicznej wynoszącym 4,5; na podłożach ze stopu aluminium, tytanu i kompozytu grafitowego z napełniaczem miedzianym.

Korzystnie, gdy elektrolizę przeprowadza w temperaturze 50°C , przy pH kąpeli galwanicznej wynoszącym 5,5; na podłożach ze stopów aluminium, tytanu i magnezu oraz kompozytu grafitowego z napełniaczem miedzianym.

Korzystnie, gdy na powierzchnię stopu magnezu przed procesem elektrolizy naniesiona zostanie międzywarstwa z niklu fosforowego.

Korzystnie, jest przeprowadzić proces elektrolizy z kąpeli stopowej Cu-Cr przez okres wynoszący $40 \div 60$ minut.

Korzystnie, gdy powlekana powierzchnia materiału przed procesem elektrolizy zostanie poddana obróbce przy użyciu plazmy niskotemperaturowej.

Po sporządzeniu kąpeli stopowej Cu-Cr, według podanej w niniejszym opisie receptury, należy przeprowadzić proces elektrolizy, w którym możliwe jest otrzymywanie powłoki na różnych materiałach przewodzących, szczególnie na podłożach ze stopów aluminium, magnezu, tytanu oraz materiałach kompozytowych, np. na bazie grafitu z miedzią. Przed procesem elektrolizy należy odpowiednio przygotować powierzchnię powlekanych materiałów poprzez obróbkę mechaniczną np. szlifowanie oraz odtłuszczanie. Zalecane jest również zastosowanie dodatkowej obróbki przy użyciu plazmy niskotemperaturowej w celu zwiększenia przyczepności powłoki do podłoża. Proces elektrolizy należy prowadzić w temperaturze wynoszącej w zakresie $40 \div 65^{\circ}\text{C}$, przy odpowiednim pH kąpeli wynoszącym w przedziale $4,5 \div 7,5$; w zależności od wymaganego stężenia poszczególnych składników stopowych w powłoce. Należy go przeprowadzić metodą impulsową przy cyklicznie zmiennej gęstości prądu $3,0 \text{ A/dm}^2$ i $0,8 \text{ A/dm}^2$. W zależności od przeznaczenia powłoki możliwe jest otrzymanie powłok o różnej grubości, co uzależnione jest od czasu w jakim prowadzony jest proces elektrolizy. W przypadku otrzymywania powłoki stopowej Cu-Cr na powierzchni niektórych materiałów, zwłaszcza stopów magnezu, wymagane jest zastosowanie dodatkowej warstwy (powłoki) pośredniej otrzymanej również w procesie elektrolizy z kąpeli z niklu fosforowego.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładzie realizacji.

Przykład 1

Proces otrzymywania powłoki stopowej miedź-chrom na powierzchni materiałów przewodzących polega na tym, że sporządza się kąpiel przez zmieszanie $32 \text{ g CrCl}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, $45 \text{ g CuCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, $100 \text{ g NH}_4\text{Cl}$. Po rozpuszczeniu składników roztwór należy przesączyć i uzupełnić wodą DEMI do objętości 1 dm^3 . Po odpowiednim przygotowaniu powierzchni powlekanych materiałów, polegającym na mechanicznym lub chemicznym oczyszczeniu z tlenków i odtłuszczeniu, przeprowadza się proces elektrolizy. Elektrolizę należy prowadzić w temperaturze 60°C , przy $\text{pH} = 4,5$, prądem impulsowym w cyklach: o gęstości $3,0 \text{ A/dm}^2 - 10 \text{ s}$, $0,8 \text{ A/dm}^2 - 50 \text{ s}$, przez okres czasu wynoszący 40 minut. Jako anody należy użyć tytanu pokrytego rodem. Umożliwia to otrzymanie powłoki stopowej zawierającej 98,6% wag. miedzi i 1,4% wag. chromu na powierzchni stopów aluminium, tytanu i kompozytu na bazie grafitu z miedzią.

Przykład 2

Proces otrzymywania powłoki stopowej miedź-chrom na powierzchni materiałów przewodzących, przebiega jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że elektrolizę prowadzi się w temperaturze 50°C , przy $\text{pH} = 5,5$. Umożliwia to otrzymanie powłoki stopowej zawierającej 99,2% wag. miedzi i 0,8% wag. chromu na powierzchni stopów aluminium, tytanu, magnezu i kompozytu na bazie grafitu z miedzią. Większa ilość miedzi w powłoce stopowej jest korzystna w przypadku użycia jej w procesach lutowania miękkiego z uwagi na lepsze właściwości lutownicze.

Przykład 3

Proces otrzymywania powłoki stopowej miedź-chrom na powierzchni materiałów przewodzących, przebiega jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że na powierzchnię stopu magnezu nanosi się uprzednio międzywarstwę (powłokę) również w procesie elektrolizy, z kąpeli z niklu fosforowego. Umożliwia to uzyskanie odpowiedniej przyczepności powłoki Cu-Cr do podłoża oraz zapobiegania powstawaniu niekorzystnych reakcji chemicznych.

Przykład 4

Proces otrzymywania powłoki stopowej miedź-chrom na powierzchni materiałów przewodzących, przebiega jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że elektrolizę przeprowadza się przez okres czasu wynoszący 60 minut. Umożliwia to otrzymanie powłoki o większej grubości, co zapewnia jej większą trwałość zwłaszcza w procesach lutowania twardego.

Przykład 5

Proces otrzymywania powłoki stopowej miedź-chrom na powierzchni materiałów przewodzących, przebiega jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że powierzchnię powlekanych materiałów poddaje się dodatkowej obróbce przy użyciu plazmy niskotemperaturowej. Umożliwia to otrzymywanie powłok o lepszej przyczepności do podłoża.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kąpiel do galwanicznego osadzania powłoki stopowej Cu-Cr, stanowiąca wodny słabo kwaśny roztwór soli chromu III i soli miedzi II, **znamienna tym**, że zawiera sól chromu w postaci chlorku w przeliczeniu na metal $8 \div 12 \text{ g/dm}^3$ i miedzi w postaci chlorku w przeliczeniu na metal $12 \div 15 \text{ g/dm}^3$, stabilizator pH i sól przewodzącą w postaci chlorku amonu w ilości $80 \div 120 \text{ g/dm}^3$.
2. Kąpiel według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera CuCl_2 , CrCl_3 i NH_4Cl w postaci odpowiednio dobranej mieszaniny.
3. Sposób otrzymywania powłoki stopowej Cu-Cr na podłożach trudno spajalnych polegający na jej galwanicznym osadzeniu z kąpeli stanowiących wodny roztwór soli miedzi i chromu, **znamienny tym**, że osadzanie galwaniczne prowadzi się z kąpeli stanowiącej mieszaninę soli miedzi chromu, która zawiera sól chromu w postaci chlorku chromu III w przeliczeniu na metal $8 \div 12 \text{ g/dm}^3$, sól miedzi w postaci chlorku miedzi II w przeliczeniu na metal $12 \div 15 \text{ g/dm}^3$ oraz chlorek amonu jako sól przewodzącą w ilości $80 \div 120 \text{ g/dm}^3$ przy użyciu metody impulsowej o zmiennej gęstości prądu $3,0 \text{ A/dm}^2$ i $0,8 \text{ A/dm}^2$ przez okres czasu minimum 40 minut.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że osadzanie galwaniczne prowadzi się w zakresie temperatury $55 \div 65^\circ\text{C}$.
5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że osadzanie galwaniczne prowadzi się w zakresie pH, zawierającym się w przedziale $3,5 \div 4,5$.
6. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że osadzanie galwaniczne prowadzi się przy użyciu anody, stanowiącej tytan pokryty rodem.
7. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że osadzanie galwaniczne prowadzi się na podłożach grafitowych i ich kompozytach, stopach aluminium, tytanu i magnezu.