



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258330

(11) B₁

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 07 07 86
(21) PV 5150-86.U

(51) Int. Cl.³
G 25 D 3/14

(40) Zveřejněno 17 12 87
(45) Vydáno 28.02.89

(75)
Autor vynálezu

BEČKA MILOSLAV dr., LUČANY NAD NISOU, BLAŽEK ZDENĚK, JABLONEC NAD NISOU,
HROUDOVÁ MIROSLAVA, STRUHAŘOV, KOPECKÝ KAREL ing., JABLONEC NAD NISOU,
KÜHNL ZBYNĚK ing., PRAHA, NOVOTNÝ MILOŠ ing., ŘÍČANY,
ZÁRUBA JIŘÍ, PRAHA, ŽABKOVÁ MILADA, RYCHNOV NAD NISOU

(54)

Přísada s depolarizačním účinkem při
galvanickém, lesklém pokovování

Depolarizační přísady do lázní pro katodické vylučování niklu a slitin niklu jsou tvořené acetylenickými sloučeninami s jednou trojnou vazbou a jednou nebo dvěma sulfonovými skupinami. Jsou dávkovány do lázní v množství 0,001 až 0,2 g/l po částech, až do potlačení viditelných projevů polarizace, způsobených předávkováním přísad druhé třídy nebo účinkem organických nebo také kovových nečistot. Mohou být dávkovány do všech známých kombinací přísad první a druhé třídy, které v účinku neomezuje. Depolarizační přísady se samy o sobě tvorby lesku neúčastní.

Vynález se týká přísad s depolarizačním účinkem při galvanickém, lesklém, pokovování niklem a slitinami niklu.

Dosud známé přísady s depolarizačním účinkem byly popisovány pouze empiricky, jako přísady potlačující nežádoucí jevy v oblasti nízkých proudových hustot. Nežádoucím jevem je například vylučování defektních, tmavých, povlaků nebo nesouvislé pokovování, až úplné potlačení procesu pokovování. Častou příčinou je předávkování přísad druhé třídy nebo také účinek nečistot, zvláště rozkladných produktů organických přísad. Použití silně účinné přísady, která umožňuje dosažení vysokého lesku, je doprovázeno potížemi nejen v důsledku snadného předávkování, ale také citlivosti na nežádoucí kovové ionty. Účinnými přísadami druhé třídy jsou převážně sloučeniny acetylenické $C\equiv C$ nebo sloučeniny s pyridinickým dusíkem $-C=N-$ nebo nitrilová skupina $-C\equiv N$ nebo sloučenina síry S^{II} v seskupení atomů $-N-C=S$. Jako příklady sloučenin druhé třídy je možné uvést: propargylalkohol, butindiol a deriváty od nich odvozené, N-alkyl deriváty propargylaminu; N-alkyl chinolinium bromid, polyakrylamid nebo propiolovou kyselinu. Účinek přísad druhé třídy je podmíněn přítomností přísad první třídy, tvořených sloučeninami obsahujícími síru, kterými jsou například sacharin, benzensulfonan sodný, benzensulfonamid, allylsulfonan sodný, styren-sulfonan sodný, propargylsulfonan sodný. Spotřeba obou skupin přísad elektrolysou je při dané koncentraci úměrná prošlému náboji. Jejich katodickou přeměnou je ovlivněna fyzikální struktura vyloučené kovové vrstvy, která se stává lesklou, a chemicky dokazatelným produktem přeměny je v povlaku obsažený sirník nikelnatý. Účinek nežádoucích iontů, jako mědi a zinku, je spojen s podobnými projevy při nízkých proudových hustotách a aditivně nebo synergicky se sdružuje s vlivem přísad druhé třídy.

258330

Polarizací katody, která je způsobena zvýšením koncentrace přísad druhé třídy, je potlačováno vylučování niklu při nízkých proudových hustotách a dochází k přednostnímu vylučování kovů s pozitivnějším vylučovacím potenciálem, například mědi. Řešení uvedených závad dosud spočívalo v elektrolytickém odstranění nežádoucích organických i anorganických látek. Obvykle je proces spojen s filtrací aktivním uhlím a je značně zdoluhavý i nákladný. Dalším způsobem odstranění kovových nečistot je použití specifických srážecích činidel, aplikovaných buď homogenně jako roztoky, nebo jako neregenerovatelné měniče iontů. Uvedené přípravky nesnižují důsledky předávkování přísad přímo, ale potlačením synergického vlivu těžkých kovů jsou značně účinné. Ze sloučenin, aplikovaných homogenně, to jsou hlavně donory S^{II} , kupříkladu thiosíran sodný, organické thioly nebo heterocyklické sloučeniny. Jejich nevýhodou je, zvláště při vysoké koncentraci kovů, koprecipitace nerozpustných produktů do povlaků, a tak vytvoření drsných nánosů nebo tmavých pruhů. Podobně se projevuje předávkování a je nutné vyčkat do rozložení přebytku srážedla. Nerozpustná, heterogenní srážedla, naplavená na filtrační hmotu, mají charakter měničů iontů. Jsou to některé modifikace sirníku nikelnatého a řada organických sloučenin, zakotvených na nosiči. Jejich použití je velice výhodné pro odstranění kovových iontů, ale rovněž neomezuje přímo účinek předávkování přísad druhé třídy. Dále byla podle čs. pat. č. 187.487 použita sodná sůl formaldehydbisulfitu. Známý je také vliv nízkých koncentrací siřičitanů. Přebytek těchto látek ale způsobuje "závoje", mlhavé plochy, způsobené koprecipitací cizích látek do vylučovaného povlaku. Zavedení sulfinových kyselin podle pat. USA č. 2,654.703 je spojeno se sekundárním snížením lesku při nízkých proudech. Nejvíce úsilí bylo vynaloženo k výběru přísad nebo kombinací různých přísad, které vznik defektních povlaků při nízkých proudových hustotách nedovolují. Tak byla chráněna pat. USA č. 4,435.254 směs přísad, tvořená acetylenickým aminem a acetylenickým sulfonanem. Nesprávně definované, konstantní, vzájemné poměry jsou v provozním používání zdrojem závad.

Tyto nevýhody odstraňuje vynález, jehož předmětem je přísada s depolarizačním účinkem při galvanickém, lesklém, pokovování niklem a slitinami niklu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že přísada je tvořena alespoň jednou acetylenickou sloučeninou

s jednou trojnou vazbou a jednou až dvěma sulfonovými skupinami, ve kterých je trojná vazba a sulfonová skupina spojena uhlíkovým řetězcem s jedním až pěti atomy uhlíku. Přísada je používána v množství 0,001 až 0,2 g/l až do potlačení viditelných následků polarizace, v lázni, jež kromě přísad první třídy obsahuje silně účinné polarizační přísady druhé třídy.

Polární sulfoskupina v molekule acetylenické sloučeniny ovlivňuje mechanismus obsazení povrchu katody. Již nízké koncentrace depolarizační přísady omezují vliv přísad druhé třídy, zřejmě v důsledku vytěsňování. Dochází k poklesu katodického potenciálu. Dalším zvyšováním koncentrace depolarizační přísady přes určitou, dané látky specifickou, hodnotu dochází opět ke vzestupu potenciálu a přísada se začíná chovat dosud známým způsobem jako přísada druhé třídy. Zavedení objektivního měření hodnoty katodického potenciálu dovoluje stanovení polarizační schopnosti látek, vymezení oboru vhodné koncentrace nebo také přesné určení potřebného množství přísady. Měření katodického vylučovacího potenciálu ukázalo, že přísady druhé třídy způsobují výraznější zvyšování hodnot potenciálu, než přísady první třídy a že jeho hodnota stoupá s koncentrací přísady. Zvýšení hodnoty E_{SKE}^K , vztažené na molární zlomek koncentrace přísady v lázni, odpovídá dříve empiricky dokázaným představám o účinnosti přísad. Při koncentraci 0,2 mmol/l a katodické proudové hustotě D_K 0,2 A/dm² je přírůstek ΔE v niklovací lázni, obsahující 2 g/l sacharinu a 1 g/l allylsulfonanu sodného: propargyl alkohol +60 mV, 2-hydroethyl propargylether-1 +50 mV, 1-diethylamino-propin-2 +40 mV, butin-2-diol-1,4 +30 mV. Z praktických poznatků také vyplývá, že butin-2-diol-1,4 je přísada s relativně nízkou účinností, ostatní jmenované přísady jsou silně účinné. Dalším zvyšováním jejich koncentrace stoupá lesk, ale současně, více či méně, klesá proudová účinnost, až je povrch katody neúplně zakrytý kovem. Pouze u zvlášť rasantně účinkujících přísad dochází k nepokovení větší části plochy již při nízké koncentraci přísady, i když pokles proudové účinnosti je malý. Tento zajímavý efekt může být vysvětlen pouze "dírami", způsobenými poruchami v obsazení katodové dvojvrstvy při malém počtu molekul přísady druhé třídy. Přídavkem malého množství depolarizačních přísad jsou popsány poruchy odstranitelné a dochází k tvorbě souvislých povlaků niklu na celé ploše katody. Dosud neznámá vlastnost acetylenických sulfokyselin je objasněna měře-

ním potenciálů katody. Měření⁴ bylo provedeno za podmínek uvedených na předchozí straně, v niklovací lázni obsahující 2 g/l sacharinu a 1 g/l allylsulfonátu sodného.

E_{SKE}^K /mV/

Niklovací lázeň		705
Niklovací lázeň s přidavkem propinsulfonanu sodného		
	10 mg/l	682
	20 mg/l	612
	80 mg/l	692
	240 mg/l	742

Praktické zkoušky pokovování ukázaly, že za udaných podmínek narůstal mlhavý povlak do koncentrace 40 mg/l propinsulfonanu a s dalším zvyšováním koncentrace se postupně obnovoval lesk, který dále narůstal stejným způsobem, jako při dávkování přísad druhé třídy. Z uvedených měření a praktických výsledků vyplývá, že v oboru koncentrace 1 až 100 mg/l se propinsulfonan choval jako depolarizační přísada, nikoliv jako polarizační přísada první nebo druhé třídy, kterou se stává teprve při vyšší koncentraci. Určení koncentračního oboru, ve kterém se sloučeniny tvořené acetylenickou skupinou a alespoň jednou sulfoskupinou chovají jako depolarizátory, souvisí s mechanismem obsazení povrchu katody, se sorpčními a desorpčními pochody a způsobem transportu polarizačních a depolarizačních látek na povrchu katody. Snížení hodnoty katodického potenciálu přidavkem depolarizátoru je prakticky používané při popsáních projevech předávkování silně účinných přísad druhé třídy nebo znečištění lázni organickými nebo kovovými nečistotami. Je významné, že vliv depolarizátorů je podstatný při odstraňování následků polarizace, způsobené přísadami druhé třídy, označovanými jako vysoce účinné. Naproti tomu je vliv depolarizačních přísad malý při stejných projevech, způsobených vysokou koncentrací málo účinných přísad, například butindiolu. Popsaný efekt souvisí s četností molekul polarizačních látek tvořících obal katody a možnostmi jejich vytěsnění. Snahy řešit situaci nadměrného předávkování vysoce účinných přísad, používaných obvykle v koncentracích 0,002 až 0,05 g/l nebo i poměrně malého předávkování málo účinných přísad, používaných při koncentraci 0,05 až 0,5 g/l, vede k požadavku vysokých koncentrací depolarizátorů. Tento požadavek je možné uspokojit jen do koncentrací, při kterých se acetylenická sloučenina s obsahem

jedné nebo dvou sulfoskupin přestává chovat jako depolarizátor a potenciál katody vykazuje vzestup. Další přídatek se ve svém účinku additivně nebo synergicky sčítá s účinkem další, v daném případě potlačované, přísady druhé třídy. Z tohoto hlediska je nevhodná formulace navržená pat. USA č. 4,435.254, kdy současné dávkování vysoce účinné přísady druhé třídy, kterou je acetylenický amin v koncentraci 0,005 až 0,1 g/l, a acetylenické sulfokyseliny v koncentraci 0,01 až 0,1 g/l, vede často k závadám, způsobeným mlhavými pruhy jako následky zvýšení poměru acetylenické sulfosloučeniny k aminu. Uvedená závada je způsobená nadměrnou, nežádoucí depolarizací. Rovněž použití vyvážených poměrů obou složek tvořících kombinovanou přísadu vede ke zbytečným, ekonomicky nežádoucím, spotřebám obou složek, které ve svém katodickém účinku působí proti sobě. Výhodou depolarizačních přísad, tvořených acetylenickou sulfokyselinou podle vynálezu, je jejich schopnost adaptace ve všech dosud známých kombinacích přísad první a druhé třídy, aniž je nutné procesy k této úpravě jakýmkoliv způsobem modifikovat. Sloučeninami s trojnou vazbou a silně polárními skupinami sulfonovými mohou být například: propargylsulfonová kyselina, 1-butinsulfonová kyselina, 2-butin-1,4-disulfonová kyselina nebo také jejich sole. Přísada se dávkuje pouze v míře potřebné k odstranění defektních povlaků, způsobených polarizací nebo znečištěním, a dávkuje se úměrně k množství nečistot nebo přebytku přísad druhé třídy. Nepodílí se na vytváření lesku a v použití není omezena ostatními, v roztoku přítomnými látkami, ani jinými podmínkami. Při zvýšení obsahu nad potřebnou koncentraci dochází ve vyváženém systému leskle vylučujících lázní k mírnému snížení lesku v oblasti nižších proudových hustot a zvýšení lesku při vysokých proudových hustotách. Dalším zvyšováním koncentrace přísady se zvýšení lesku projevuje i při nižších proudových hustotách a přísada má známou vlastnost přísady druhé třídy. Koncentraci přísad druhé třídy charakterizuje hodnota katodického i anodického potenciálu a polarizačního napětí. Zvyšování koncentrace přísady druhé třídy je spojeno se vzrůstem E^k a poklesem E^A . Depolarizační přísada v optimálně zvolené koncentraci snižuje hodnotu E^k a odstraňuje poruchy, způsobené předávkováním přísady druhé třídy nebo účinkem nečistot, které mají shodný polarizační účinek. Měření katodového potenciálu umožňuje nejen určení závady, ale i volbu potřebné koncentrace depolarizační přísady, takže proces pokovování není závislý na empirických, zdlouhavých zkouškách.

Popsané vlastnosti depolarizačních přísad podle vynálezu demonstrují dva příklady.

Příklad 1.

K Wattsově niklovací lázni (pH 4,6 a teplota 60°C), která obsahovala 2 g/l sacharinu a 1 g/l allylsulfonanu sodného, byl jako přísada druhé třídy přidáván 2-hydroxyethyl propargyl-ether (PE). Jako depolarizační přísada byla použita sodná sůl kyseliny propargylsulfonové (PS). Změny katodického potenciálu v závislosti na koncentraci přísad a změně proudové hustoty demonstrují proces vylučování niklu.

Koncentrace (mg/l)		E_{SKE}^K (mV)	
PE	PS	$D^K 0,2 \text{ A/dm}^2$	$D^K 1,0 \text{ A/dm}^2$
-	-	704	753
10	-	752	784
20	-	795	812
40	-	834	837
20	20	764	792
40	80	794	812
40	240	813	865

Ze současně provedených pokovovacích testů vyplývá, že přídavek 20 mg/l PS potlačí nežádoucí polarizační projevy, které se projevují tmavými povlaky při nízkých proudových hustotách, účinkem 20 mg/l přísady PE. Podobně je v lázni o koncentraci 10 mg/l PE potlačen vliv 20 mg/l mědi, spojený se zvýšením E^K o 60 mV a tmavými pruhy v oblasti nízkých proudových hustot, přídavkem 40 mg/l. Zvýšení koncentrace PE na 40 mg/l se projevuje místně orientovanými nepokovenými plochami. Přídavkem 80 mg/l PS je povrch katody souvisle pokovený, ale při proudových hustotách do $0,3 \text{ A/dm}^2$ jsou povlaky šedě mlhavé. Přídavek PS na 240 mg/l posune vylučování nežádoucích povlaků až do $0,9 \text{ A/dm}^2$. Současně se výrazně zvyšuje lesk katody při proudových hustotách na 1 A/dm^2 .

Příklad 2.

Lázeň pro vylučování slitiny nikl-železo má složení:

45 g/l	nikl
2 g/l	železo
20 g/l	chloridy
4 g/l	sacharin
3 g/l	allylsulfonan sodný
50 g/l	butin-2-diol-1,4-monopropylether
20 g/l	β -glukoheptonan sodný borester

Za pracovních podmínek 60°C, pH 4,2 se vylučují lesklé povlaky v celém rozsahu proudových hustot. Zvýšením koncentrace butin-2-diol-1,4-monopropargylether na 80 g/l se docílí čistý lesklý povlak až při proudových hustotách nad 0,8 A/dm². Při nízkých proudech dochází k vyūučování tmavých povlaků nebo se povlak místně nevylučuje. Přídavek 100 mg/l sodné soli propargylsulfonové kyseliny uvedené defekty potlačí a v celém oboru proudových hustot se obnoví požadovaný vzhled povlaku.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Přísada s depolarizačním účinkem při galvanickém, lesklém, pokovování niklem a slitinami niklu do lázní, obsahujících silně účinné polarizační přísady druhé třídy, vyznačená tím, že je tvořena alespoň jednou acetylenickou sloučeninou s jednou trojnou vazbou a jednou až dvěma sulfonovými skupinami, ve kterých je trojná vazba a sulfonová skupina spojena uhlíkovým řetězcem s jedním až pěti atomy uhlíku.

258330