



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

271 562

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 25 D 3/12

(21) FV 5509-87.U

(22) Přihlášeno 21 07 87

(40) Zveřejněno 13 10 89

(45) Vydáno 09 09 91

(75) Autor vynálezu KÜHNEL ZDENĚK 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, alifatických aldehydů, vody a bisulfidů aromatických aldehydů - benzaldehydu, 2 nebo 4-hydroxybenzaldehydu, 2,4-dihydroxybenzaldehydu, 2 nebo 4-methoxybenzaldehydu, 2 nebo 4-ethoxybenzaldehydu, 3-methoxy-2-hydroxybenzaldehydu, 3-methoxy-4-hydroxybenzaldehydu a obsahuje vždy nejmeně jednu látku z uvedených skupin sloučenin. Má schopnost dlouhodobě zajišťovat kvalitní vyrovnávání a úroveň pololesku tím, že při její aplikaci dochází k potlačení degradace acetylenických sloučenin, jež zvýšenou měrou probíhá v pololeskle niklovacích lázních, kde se pro tvorbu pololesku používá kombinace acetylenických sloučenin s formaldehydem a trichloroacetaldehydem. Důsledkem je výrazně nižší spotřeba acetylenických derivátů v průběhu pokovení a současně snížení negativního působení produktů degradace na parametry vylučovaných povlaků. Zvyšuje se tak stabilita chodu lázně a snižují se náklady na její provoz.

Vynález se týká leskutvorné přísady do pololeskle niklovacích lázní s obsahem síranu nikelnatého, chloridu nikelnatého, kyseliny borité a organických acetylenických sloučenin.

Pololesklé niklové povlaky vytvářejí zvláštní skupinu, která se ve svých vlastnostech výrazně odlišuje od nejrozšířenějších lesklých povlaků. Téměř výhradně tvoří první vrstvu na základním materiálu, jež musí vedle kvalitního vyrovnání a nízkého vnitřního pnutí vykazovat maximální elektrochemickou ušlechtilost danou nízkou koncentrací zabudovaných chemických nečistot a optimální plošnou koncentrací povrchových mikronerovností obvykle definovanou jako pololesk. Elektrochemickou ušlechtilost snižuje především síra, tj. rozkladné produkty organických sloučenin obsahujících síru, jež se během elektrokrytalizace dostávají do vznikající krystalové mřížky niklu. Při formulaci leskutvorných přísad pro pololesklé niklování jsou zcela vyloučeny jinak obvyklé sloučeniny užívané v leskle niklovacích elektrolytech jako vinylsulfonan sodný, allylsulfonan sodný, p-toluensulfonamid, o-benzoylsulfimid apod. Pro tvorbu pololesku se používá kombinace acetylenických derivátů, např. 2-propin-1-olu, 2-butin-1,4-diolu, N,N-dimethyl-2-propin-1-aminu apod., s alifatickými aldehydy, např. formaldehydem, acetaldehydem, trichloracetaldehydem, akroleinem a podobně. Plocha povlaku zvětšená mikronerovnostmi je vhodným základem pro vyloučení dalších niklových vrstev s dobrou přilnavostí v systémech vícevrstevných niklových povlaků. Ze jmenovaných aldehydů je pro tvorbu pololesku nejvhodnější formaldehyd. Při pracovních podmínkách pololeskle niklovacích lázní, tj. 55 až 60 °C a při míchání čeřením stlačeným vzduchem dochází k jeho rychlému vytékání do okolní atmosféry. Ani velmi účinné odsávání nezabrání jeho úniku. Vzhledem k tomu, že intenzivně dráždí sliznice, zhoršuje hygienu pracovního prostředí a je nutno jeho koncentraci v lázni udržovat na podstatně nižší úrovni, než postačuje na vylučování kvalitních povlaků. Nejčastěji se používá jeho kombinace s podstatně méně těkavým trichloracetaldehydem.

V průběhu elektrokrytalizace dochází na elektrodách ke složitým reakcím, jejichž podoba není dosud uspokojivě vysvětlena. Mění se oxidační stupeň organických sloučenin a dochází k jejich odbourávání za vzniku rozkladných produktů. Rozkladné produkty trichloracetaldehydu, pravděpodobně v souvislosti s obsahem vázaného chloru, způsobují podstatně intenzivnější degradaci acetylenických sloučenin, než odpovídá úbytkům v lázni s obsahem formaldehydu. Důsledkem je rychlý pokles vyrovnávací účinnosti a v lázni se hromadí zplodiny rozkladu, které mají negativní vliv na další parametry vylučovaných povlaků, např. tažnost a vnitřní pnutí. Kontinuální filtrace přes aktivní uhlí není dlouhodobě dostatečně účinná, obvykle je nutno po určité době provozu provést komplexní přečištění aplikací oxidačních látek a zachycením zplodin rozkladu na aktivním uhlí.

Popsané nedostatky jsou odstraněny řešením podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že do leskutvorné přísady jsou přidány reakční produkty aromatických aldehydů s pyrosiřičitanem sodným nebo draselným. Leskutvorná přísada je tvořena solemi karboxylových kyselin s alkalickými kovy - mravenčanem, octanem, benzoanem, methoxybenzoanem, salicylanem, ftalátem, alifatickými aldehydy - formaldehydem, acetaldehydem, trichloracetaldehydem, akroleinem a reakčními produkty aromatických aldehydů s pyrosiřičitanem sodným nebo draselným - benzaldehydu 2 nebo 4-methoxybenzaldehydu, 2 nebo 4-ethoxybenzaldehydu, 2 nebo 4-hydroxybenzaldehydu, 2,4-dihydroxybenzaldehydu, 3-methoxy-4-hydroxybenzaldehydu. V leskutvorné přísadě je obsažena vždy nejméně jedna z uvedených sloučenin a zbytek tvoří voda.

Bylo zjištěno, že tato leskutvorná přísada má schopnost dlouhodobě zajišťovat kvalitní vyrovnávání a úroveň pololesku tím, že při její aplikaci dochází k potlačení degradace acetylenických sloučenin, jež zvýšenou měrou probíhá v pololeskle niklovacích

lázniích, kde se pro tvorbu pololesku používá kombinace acetylenických sloučenin s formaldehydem a trichloracetaldehydem. Důsledkem je výrazně nižší spotřeba acetylenických derivátů v průběhu pokovení a současně snížení negativního působení produktů degradace na parametry vylučovaných povlaků. Zvyšuje se tak stabilita chodu lázně a snižují se náklady na její provoz.

Podrobné vysvětlení je podáno na následujících příkladech.

Příklad 1

1 000 ml niklovací lázně o složení 300 g síranu nikelnatého, 40 g chloridu nikelnatého, 40 g kyseliny borité, 0,15 g 3-hexin-2,5-diolu, 0,025 g diethoxylovacího 2-butin-1,4-diolu, 0,02 g N,N-diethyl-2-propin-1-aminu a 10,0 g leskutvorné přísady o složení 10 % hmot. salicylamu sodného, 0,25 % hmot. trichloracetaldehydu, 0,02 % hmot. formaldehydu, zbytek do 100 % hmot. voda, bylo zatěžováno průchodem elektrického proudu 200 A.h na 1 000 ml při teplotě 57 °C a pH 3,8. Úroveň pololesku a kvalita vyrovnávání byly hodnoceny vizuálně na zkušebních panelech z Hullovy cely, které byly pokovovány při proudu 2 A po dobu 10 minut a k jejich přípravě bylo použito ocelového plechu s rovnoměrně zdrsňným povrchem. Tažnost byla zkoušena ohybem panelu v místě vysoké proudové hustoty. Během zatěžování bylo upravováno pH, složení lázně a doplňovány úbytky leskutvorné přísady.

Po průchodu 80 A.h na 1 000 ml pokleslo vyrovnávání v oblasti nízkých proudových hustot 50 až 150 A na m², po 160 A.h na 1 000 ml pokleslo vyrovnávání v celém rozsahu proudových hustot při zachování pololesklého vzhledu povlaků. Při zkoušce tažnosti ohybem bylo zjištěno zvýšené pnutí.

Spotřeba acetylenických derivátů po průchodu 200 A.h na 1 000 ml byla 47,7 g 3-hexin-2,5-diolu, 6,98 g diethoxylovaného 2-butin-1,4-diolu, 4,22 g N,N-diethyl-2-propin-1-aminu.

Shodná zkouška byla provedena v niklovací lázni v předešlém případě pouze s rozdílem, že do leskutvorné přísady bylo přidáno 0,12 % hmot. bisulfitu 4-methoxybenzaldehydu. Vyrovnávání pokleslo v oblasti nízkých proudových hustot 50 až 150 A na m² po průchodu 140 A.h na 1 000 ml. Po 200 A.h na 1 000 ml pokleslo vyrovnávání i v oblasti 150 až 300 A na m² a vzrostlo pnutí povlaků. Spotřeba acetylenických derivátů poklesla na 12,6 g 3-hexin-2,5 diolu, 1,9 g diethoxylovaného 2-butin-1,4-diolu, a 1,1 g N,N-diethyl-2-propin-1-aminu.

Příklad 2

1 000 ml niklovací lázně jako v příkladu 1, s obsahem 10,0 g leskutvorné přísady jako v příkladu 1 pouze s rozdílem, že do leskutvorné přísady bylo přidáno 0,05 % hmot. bisulfitu 4-methoxybenzaldehydu a 0,01 % hmot. bisulfitu 3-methoxy-2-hydroxybenzaldehydu, bylo zatěžováno jako v příkladu 1. Vyrovnávání pokleslo v oblasti nízkých proudových hustot 50 až 150 A na m² po průchodu 120 A.h na 1 000 ml. Po 200 A.h na 1 000 ml pokleslo vyrovnávání i v oblasti 150 až 300 A na m² a vzrostlo pnutí povlaků. Spotřeba acetylenických derivátů byla 15,7 g 3-hexin-2,5-diolu, 2,6 g diethoxylovaného 2-butin-1,4-diolu a 1,3 g N,N-diethyl-2-propin-1-aminu.

Příklad 3

1 000 ml niklovací lázně jako v příkladu 1, s obsahem 10,0 g leskutvorné přísady jako v příkladu 1, pouze s rozdílem, že do leskutvorné přísady bylo přidáno 0,02 % hmot. 3-methoxy-2-hydroxy-benzaldehydu a 0,02 % hmot. 3,4-dimethoxybenzaldehydu, bylo zatěžováno jako v příkladu. Vyrovnávání pokleslo v oblasti nízkých proudových hustot 50 až 150 A na m² po průchodu 160 A.h na 1 000 ml. Po 200 A.h na 1 000 ml pokleslo vyrovnávání i v oblasti 150 až 300 A na m² a vzrostlo pnutí povlaků. Spotřeba acetylenických derivátů byla 11,5 g 3-hexin-2,5-diolu, 2,2 g diethoxylovaného 2-butin-1,4-diolu a 1,1 g N,N-diethyl-2-propin-1-aminu.

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 s obsahem síranu nikelnatého, chloridu nikelnatého, kyseliny borité a organických acetylenických sloučenin, obsahující soli karboxylových kyselin s alkalickými kovy a alifatické aldehydy, vyznačená tím, že se skládá z 0,01 až 15,0 % hmot. mravenčanu, octanu, benzoanu, methoxybenzoanu, salicylanu, ftalátu sodného nebo draselného, 0,01 až 15,0 % hmot. formaldehydu, acetaldehydu, trichloracetaldehydu, akroleinu, 65,0 až 99,0 % hmot. vody. Dále obsahuje 0,01 až 5,0 % hmot. bisulfitu benzaldehydu, 2 nebo 4-hydroxybenzaldehydu, 2,4-dihydroxybenzaldehydu, 2 nebo 4-methoxybenzaldehydu, 2 nebo 4-ethoxybenzaldehydu, 3-methoxy-2-hydroxybenzaldehydu, 3-methoxy-4-hydroxybenzaldehydu a obsahuje vždy nejméně jednu látku z uvedených skupin sloučenin.