



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.11.79 (P. 219515)

Pierwszeństwo: 11.11.78 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 11.08.80

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1984

Int. Cl.³

C25D 3/06

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwa Gospodarki w Łodzi

Twórcy wynalazku: James Michael Linford Vigar, Donald John
Barclay

Uprawniony z patentu: International Business Machines Corporation,
Armonk, Nowy Jork (Stany Zjednoczone
Ameryki)

Kąpiel do chromowania galwanicznego

1

Przedmiotem wynalazku jest kąpiel do chromowania galwanicznego, w której źródło chromu stanowi wodny roztwór kompleksowego związku tiocyjanianowego chromu (III).

W znanych procesach chromowania galwanicznego stosowane są wodne kąpiele kwasu chromowego, sporządzone z trójtlenku chromu (CrO_3) i kwasu siarkowego. Kąpiele takie, w których chrom występuje w postaci sześciowartościowej, charakteryzują się niską wydajnością prądową. Dymy kwasu chromowego, emitowane w wyniku wydzielania wodoru, stwarzają również znaczne zagrożenie dla zdrowia. Dalszą niedogodność stanowi to, że stężenie chromu w takich kąpielach jest niezwykle wysokie, z czego wynikają trudności związane z powstawaniem odpadów i odzyskiem, powodowane wynoszeniem związków chromu z wanny do zbiorników płucznych, które stosowane są po kąpeli galwanicznej. Sześciowartościowy, naniesiony galwanicznie chrom ma błękitno-biały wygląd, kojarzący się konsumentom z terminem „chromowanie”.

W celu uniknięcia wielu wad galwanicznego powlekania sześciowartościowym chromem, wysunięte zostały propozycje galwanicznego powlekania chromem w postaci trójwartościowej. Jeden z takich znanych sposobów powlekania chromem z wodnego roztworu kompleksowego związku tiocyjanianowego chromu (III) przedstawiono w opisie patentowym Wlk. Brytanii nr 1 431 639. Inny taki spo-

2

sób przedstawiono w opisie patentowym RFN DOS nr 2 818 780, w którym opisany jest roztwór do galwanicznego powlekania chromem oraz sposób powlekania chromem, w którym również stosowany jest wodny roztwór kompleksowego związku tiocyjanianowego chromu (III), lecz jeden z ligandów dla kompleksowego związku chromu dostarczany jest przez substancję buforową. Substancja buforowa wybrana jest spośród aminokwasów (np. glicyna, kwas asparaginowy), peptydów, mrówczanów, octanów i podfosforynów.

W czasie galwanicznego powlekania trójwartościowym chromem tymi sposobami nie obserwuje się wydzielania dymów kwasu chromowego. Charakteryzują się one wysoką wydajnością w szerokim zakresie wartości parametrów procesu galwanicznego oraz dobrą zdolnością krycia. W kąpeli potrzebna jest znacznie mniejsza ilość chromu niż w przypadku procesów z zastosowaniem sześciowartościowego chromu, co prowadzi do zmniejszenia trudności związanych z wynoszeniem związków chromu z cieczą z wanny. Stężenie chromu wynosiło w granicach od 0,03 do 0,5 M.

Mimo, że sposoby galwanicznego powlekania trójwartościowym chromem według opisu patentowego Wlk. Brytanii nr 1 431 639 i opisu patentowego RFN DOS nr 2 818 780 są wolne od wszystkich głównych wad charakteryzujących sposoby galwanicznego powlekania sześciowartościowym chromem, to wygląd osadzonego chromu jest za-

zwyczaj nieco ciemniejszy. Wprawdzie zabarwienie to jest możliwe do przyjęcia lub nawet korzystne dla wielu zastosowań, lecz korzystnym byłoby zapewnienie możliwości galwanicznego powlekania trójtwartościowym chromem o jaśniejszym zabarwieniu.

Podstawę wynalazku stanowi nieoczekiwane odkrycie, że kąpiele z tiocyjanianem chromu (III), w których stężenie chromu jest znacznie niższe od ogólnie stosowanego poziomu ze względu na wydajność i trwałość kąpiei, dają osadzoną warstwę o znacznie jaśniejszym zabarwieniu.

Zgodnie z wynalazkiem, roztwór do galwanicznego powlekania chromem o jasnym zabarwieniu, w którym źródło chromu stanowi wodny roztwór kompleksowego związku tiocyjanianowego chromu (III), zawiera chrom w stężeniu mniejszym niż 0,03 M, dostatecznie niskim dla wytworzenia osadzonej warstwy o dostrzegalnie jaśniejszym zabarwieniu niż warstwy otrzymywane z takich roztworów o stężeniu powyżej 0,03 M.

Korzystnie stężenie chromu wynosi 0,015 M lub mniej.

Inną korzystną cechę charakterystyczną stanowi to, że roztwór zawiera aminokwas jako substancję buforową.

Opracowano również sposób galwanicznego powlekania chromem, obejmujący etap przepuszczania elektrycznego prądu galwanicznego między anodą i katodą w takim roztworze do galwanicznego powlekania. Korzystnie stosuje się gęstość prądu w zakresie od 20 do 150 mA · cm⁻².

W przypadku, gdy potrzebne jest utrzymanie warstwy chromu o większej grubości, to powyższy sposób może być korzystnie połączony z bardziej wydajnym procesem powlekania galwanicznego przy wyższym stężeniu.

Zgodnie z tym sposób galwanicznego powlekania chromem przedmiotów, obejmuje powlekanie galwaniczne przedmiotu najpierw stosunkowo grubą warstwą chromu w pierwszej kąpiei, w której źródło chromu obejmuje wodny roztwór kompleksowego związku tiocyjanianowego chromu (III), przy czym stężenie chromu jest wyższe od 0,03 M, przenoszenie przedmiotu bez płukania do drugiej kąpiei galwanicznej, oraz galwaniczne powlekanie w drugiej kąpiei stosunkowo cienką warstwą chromu na pierwszej warstwie, przy czym początkowe stężenie chromu w drugiej kąpiei jest niższe od 0,03 M i dostatecznie niskie dla otrzymania warstwy o dostrzegalnie jaśniejszym zabarwieniu niż pierwsza warstwa.

Zaletą tego sposobu stanowi to, że w tym przypadku główna masa chromu może być osadzona w porcesie zoptymalizowania pod względem wydajności, co może prowadzić do ciemnego zabarwienia osadzonej warstwy, a mimo to zewnętrzny wygląd pokrytego galwanicznie przedmiotu może być doprowadzony do znacznie jaśniejszego zabarwienia przez naniesienie na drodze galwanicznej cienkiej warstwy zewnętrznej z kąpiei o niskim stężeniu chromu.

Inną istotną zaletą stanowi to, że druga kąpiel może zastępować wannę płuczną, która normalnie powinna być stosowana po pierwszej kąpiei, tak,

że związki wynoszone z pierwszej kąpiei z pokrywianymi przedmiotami są wykorzystywane do uzupełniania chromu zużywanego w drugiej kąpiei.

W zrealizowanych badaniach chrom наносzony był galwanicznie przy użyciu kąpiei według wynalazku z roztworów kompleksowych, związków chromowo-tiocyjanianowo-aminokwasowych, w których stężenie związków kompleksowych jest bardzo niskie. Stosowanymi aminokwasami były kwas asparaginowy i glicyna. Z roztworów zawierających chrom w stężeniu do 0,015 M otrzymano błyszczące, białe, zwarte, osadzone warstwy. Warstwy te mają znacznie jaśniejsze zabarwienie od warstw osadzonych z roztworów tych samych związków kompleksowych o stężeniu 0,1 M. Barwa osadzonej warstwy przy obserwacji wzrokowej jest pod względem jasności taka sama, jak warstwy chromu naniesionej przez naparowanie. To subiektywne wrażenie potwierdzone jest za pomocą pomiarów współczynnika odbicia.

Próbki mosiądzu i niklu powlekano galwanicznie z roztworów o niskim stężeniu chromu, lecz główny nacisk położono na dodatkowe powlekanie ciemniejszej warstwy otrzymanej z zoptymalizowanej kąpiei z chromem trójtwartościowym. W tym ostatnim przypadku przy optymalizacji składu kąpiei pierwotnej większy nacisk kładziono na kryterium wydajności prądowej i trwałości w długim okresie czasu, niż zabarwienia. Kąpiel optymalna pod względem jasności zabarwienia byłaby bardzo niewydajna, a proces galwanicznego powlekania prowadzony przy jej zastosowaniu zachodziłby bardzo wolno i w przypadku stosowania do galwanicznego powlekania chromem o grubościach normalnie wymaganych w handlu konieczne byłoby jej częste uzupełnianie. Stwierdzono również, że powłoka naniesiona na wierzch warstwy powlekającej zapewnia oprócz jaśniejszego zabarwienia również wyższą odporność korozyjną próbek, niż w przypadku próbek nie powleczonych dodatkową powłoką.

Wynalazek zilustrowany jest następującymi przykładami:

Przykład I. Jest to przykład kąpiei zawierającej trójtwartościowy chrom i posiadającej skład chemiczny zoptymalizowany z uwzględnieniem przede wszystkim kryterium wydajności i trwałości, a w mniejszym stopniu zabarwienia. Nie stanowi ona przykładu kąpiei według wynalazku jako takiego, lecz może być stosowana do realizacji pierwszego etapu procesu prowadzonego według jednej z dróg realizacji sposobu powlekania.

Roztwór do galwanicznego powlekania chromem sporządzono w następujący sposób:

a) 60 gramów kwasu ortoborowego (H₃BO₃) dodano do 750 ml dejonizowanej wody, którą następnie ogrzewano i mieszano w celu rozpuszczenia kwasu ortoborowego.

b) 33,12 gramów siarczuanu chromowego [Cr₂(SO₄)₃ · 15H₂O] oraz 32,43 gramów tiocyjanianu sodowego (NaCNS) dodano do roztworu, który następnie ogrzewano i mieszano w temperaturze około 70°C w ciągu około 30 minut.

c) 13,3 gramów kwasu DL-asparaginowego [NH₂CH₂CH(COOH)₂] dodano do roztworu, który

następnie ogrzewano i mieszano w temperaturze około 75°C w ciągu około 3 godzin. W ciągu tego czasu odczyn roztworu doprowadzono od wartości pH 1,5 do pH 2,8 przez bardzo powolne dodawanie roztworu wodorotlenku potasowego o stężeniu 10% wagowych. Po osiągnięciu wartości pH 2,8 utrzymywała się ona na tym poziomie w ciągu całego okresu ustalania równowagi.

d) Do roztworu dodano ilość chlorku sodowego wystarczającą dla doprowadzenia stężenia roztworu do około 1 M, a następnie dodano również 0,1 grama środka o nazwie FC 98 (środek zwilżający wytwarzany przez firmę 3 M Corporation). Roztwór ogrzewano i mieszano w ciągu dalszych 30 minut.

e) Odczyn roztworu doprowadzono ponownie do wartości pH 2,8 za pomocą roztworu wodorotlenku sodowego.

f) Objętość roztworu uzupełniono do 1 litra przy użyciu dejonizowanej wody, zakwaszonej do wartości pH 3,0 kwasem solnym o stężeniu 10% objętościowych.

Skład chemiczny końcowego roztworu jest następujący:

0,1 M siarczanu chromowego — $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

0,4 M tiocyjanianu sodowego — NaCNS

0,1 M kwasu asparaginowego — $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$

60 g/l kwasu ortoborowego — H_3BO_3

60 g/l chlorku sodowego — NaCl

0,1 g/l FC 98 — (środek zwilżający, produkt 3 M Corp.)

Kąpiel galwaniczna zawierająca powyższy roztwór do osadzania powłoki galwanicznej pracowała przy wartości pH około 2,1 i w temperaturze 25°C przy galwanicznym powlekanium chromem płytki mosiężnej powleczonej galwanicznie niklem i podłączonej jako katoda w elektrolizerze Hulla. Gęstość prądowa wynosiła $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, a prąd przepuszczano w ciągu 2 minut. Otrzymano warstwę chromu o stosunkowo ciemnym zabarwieniu i grubości około $0,6 \mu\text{m}$.

Przykład II. Jest to przykład kąpeli galwanicznej według wynalazku, którą otrzymano jak następuje.

Roztwór sporządzono w dokładnie taki sam sposób, jak to opisano w przykładzie I, z tą różnicą, że użyto połowę ilości tiocyjanianu sodowego, w rezultacie czego stężenie tiocyjanianu sodowego wynosiło 0,2 M. 30 ml roztworu dopełniono do objętości 1 litra roztworem zawierającym 60 gramów kwasu ortoborowego na litr oraz 60 gramów chlorku sodowego na litr.

Zasadniczy skład chemiczny, końcowej kąpeli galwanicznej był następujący:

0,003 M siarczanu chromowego

0,006 M tiocyjanianu sodowego

0,003 M kwasu asparaginowego

60 g/l kwasu ortoborowego

60 g/l chlorku sodowego

Płytkę powleconą galwanicznie chromem w sposób opisany w przykładzie I przeniesiono bez płukania do drugiego elektrolizera Hulla zawierającego opisaną wyżej kąpiel galwaniczną. Wzrost stężenia chromu wskutek wynoszenia z pierwszej kąpeli nie był dokładnie oznaczony,

lecz nie jest prawdopodobnym, aby stężenie wzrosło o więcej niż 0,001 M. Prąd galwaniczny przepuszczano przez elektrolizer w ciągu 2 minut. Ze względu na położenie płytki w elektrolizerze, gęstości prądu płynącego przez płytkę leżały w zakresie od 20 do około $150 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Temperatura kąpeli wynosiła 25°C. Uformowana została błyszcząca, biała, zwarta warstwa na pierwotnej warstwie osadzonej z kąpeli według przykładu I. Grubość warstwy osadzonej na pierwotnej powłoce galwanicznej oszacowano na nie więcej niż kilkaset angstromów.

Przykład III. Szereg roztworów do powlekania galwanicznego sporządzono w analogiczny sposób jak opisano w przykładzie II, z tą różnicą, że zakres początkowych stężeń chromu obejmował wartości od 0,0002—0,025 M. W celu określenia wpływu stosunku chromu do tiocyjanianu w roztworze, w przeprowadzonych doświadczeniach zmieniono również stężenie tiocyjanianu, dla uzyskania stosunków chromu do tiocyjanianu jak 1:2, 1:3, 1:4.

W niektórych przypadkach dodawano również środka zwilżającego FC 98. Szereg płytek próbnych powlekano galwanicznie z tych roztworów, w warunkach opisanych w przykładzie II. Jednak w pewnych przypadkach kąpiel pracowała w temperaturze 40°C. W niektórych przypadkach natomiast płytka przed galwanicznym powlekaniami była płukana. W niektórych kąpielach o niższym stężeniu, które były wielokrotnie używane bez płukania próbki oceniono, że chrom tracony na wytworzenie powłoki galwanicznej uzupełniany był z nadmiarem przez chrom wynoszony z cieczą z kąpeli opisaną w przykładzie I, lecz żadne pomiary tego efektu nie były przeprowadzane.

Dla stężeń chromu do 0,015 M obserwowano powstawanie osadzonych warstw o jaśniejszym zabarwieniu, przesłaniających ciemniejszą warstwę początkową. Powyżej stężenia 0,015 M efekt ten uległ degradacji i naniesione galwanicznie warstwy wierzchnie nie były już równomiernie jaśniejsze przy obserwacji wzrokowej.

Przykład IV. Płytkę próbną powleczono galwanicznie sposobem opisanym w przykładzie I. Płytkę przeniesiono bez płukania do drugiego roztworu, jak to opisano w przykładzie II, i częściowo w nim zanurzone. Zanurzoną część płytki powlekano galwanicznie cienką warstwą chromu w sposób opisany w przykładzie II. Wierzchnia warstwa powlekająca przesłoniła pierwszą warstwę powlekającą i miała znacznie jaśniejsze zabarwienie od pierwszej, niepokrytej drugą warstwą części warstwy.

Przy pomocy miernika płamkowego przeprowadzone zostały pomiary natężenia światła zewnętrznego odbitego od powleczonej galwanicznie dodatkową warstwą (jasnej) oraz powleczonej pojedynczą warstwą (ciemnej) powierzchni płytki. Podobne pomiary przeprowadzone zostały również dla światła odbitego od zwienciadłowego naparowanego chromem odbłyśnika i również od białego odbłyśnika dyfuzyjnego. Były one używane w charakterze wzorców. Droga porównania natężeń mierzonego światła odbitego od odbłyśników oraz

od jasnych i ciemnych powierzchni płytki próbnej, stwierdzono, że stosunek współczynników odbicia jasnych i ciemnych powierzchni płytki próbnej wynosił 2,26:1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kąpiel do chromowania galwanicznego, w której źródło chromu stanowi wodny roztwór kom-

pleksowego związku tiocyjanianowego chromu (III), **znamienna tym**, że zawiera chrom w stężeniu mniejszym niż 0,03 M.

2. Kąpiel według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera chrom w stężeniu mniejszym niż 0,015 M.

3. Kąpiel według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako substancję buforową dostarczającą co najmniej jednego z ligandów dla związku kompleksowego zawiera aminokwas.