(19) DANMARK (11) **DK 172937 B1**

(12) PATENTSKRIFT

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(51) Int.Cl⁶.: **C 25 D 3/12** **C 25 D 5/18**

(21) Patentansøgning nr: **PA 1995 00706**

(22) Indleveringsdag: **1995-06-21**

(24) Løbedag: **1995-06-21**

(41) Alm. tilgængelig: **1996-12-22**

(45) Patentets meddelelse bkg. den: **1999-10-11**

(73) Patenthaver: **Peter Torben Tang, H. P. Ørumsgade 1, 2100 København Ø, Danmark**
Henrik Dylmer, Dag Hammerskjoelds Alle 21, 2100 København Ø, Danmark
Per Møller, Kirkebakkegårdsvej 48, 3540 Lynge, Danmark

(72) Opfinder: **Peter Torben Tang, H. P. Ørumsgade 1, 2100 København Ø, Danmark**
Henrik Dylmer, Dag Hammerskjoelds Alle 21, 2100 København Ø, Danmark
Per Møller, Kirkebakkegårdsvej 48, 3540 Lynge, Danmark

(74) Fuldmægtig: **Chas. Hude A/S, H.C. Andersens Boulevard 33, 1553 København V, Danmark**

(54) Benævnelse: **Galvanisk fremgangsmåde til dannelse af belægninger af nikkel, kobalt, nikkellegeringer eller kobaltlegeringer**

(56) Fremdragne publikationer:
US 2470775
DE A 2218967

(57) Sammendrag:

Galvanisk fremgangsmåde til dannelse af belægninger af nikkel, kobalt, nikkellegeringer eller kobaltlegeringer med reducerede spændinger i et galvaniseringsbad af typen Wattsbad, chloridbad eller en kombination deraf under anvendelse af pulsplettering med periodevis pulsvending og et sulfoneret naphthalenadditiv. Denne fremgangsmåde giver mulighed for at udfælde nikkel, kobalt, nikkel- eller kobaltbelægninger uden indre spændinger.

Den foreliggende opfindelse angår en galvanisk fremgangsmåde til dannelse af belægninger af nikkel, kobalt, nikkellegeringer eller kobaltlegeringer i et galvaniseringsbad af typen Wattsbad, chloridbad eller en kombination af disse under anvendelse af pulsplettering med periodevis pulsvending. Med opfindelsen kan der opnås strømtæthedsuafhængighed, hvilket altid giver lave indre spændinger, uanset hvor der måles på et givet emne, og uanset ved hvilken strømtæthed man arbejder med.

De mest almindelige galvaniseringsbade til galvanisk nikkelbelægning er Wattsbade, der indeholder nikkelsulfat, nikkelchlorid og sædvanligvis borsyre, chloridbade, der indeholder nikkelchlorid og borsyre samt sulfamatbade, der indeholder nikkelsulfamat, nikkelchlorid og sædvanligvis borsyre. Sidstnævnte benyttes til mere vanskelige belægningsopgaver og er vanskelige og forholdsvis kostbare at arbejde med.

Tilsvarende belægninger af kobalt kan dannes med tilsvarende bade, der indeholder kobaltsulfat og kobaltchlorid i stedet for de tilsvarende nikkelsalte. Ved yderligere tilsætning af andre metalsalte, kan der opnås belægninger af nikkel- eller kobaltlegeringer.

Det er kendt at anvende pulserende strøm, se f.eks. W. Kleinekathöfer et al, Metalloberfl. 9 (1982), side 411-420, hvor der anvendes pulsplettering ved skift mellem lige lange perioder af en jævnstrøm med en strømtæthed på 1-20 A/dm^2 og strømløse perioder med en pulsfrekvens på 100-500 Hz. Ved anvendelse af pulserende strøm opnås, som et resultat af de enkelte strømimpulser, en forøget krystalkimdannelse, hvilket giver en mere finkornet og hård belægning.

Det er også kendt at anvende pulsplettering med periodevis pulsvending dvs., hvor der veksles mellem katodisk og anodisk strøm. Ved den katodiske strøm opnås den ønskede belægningsdannelse ved metaludfældning, mens der ved den anodiske strøm fjernes en del af den udfældede nikkel ved opløsning, hvilket udjævner eventuelle toppe i belægningen. For at sikre, at det samlede resultat bliver en opbygning og ikke en opløsning af

belægningen, må man naturligvis sørge for, at den anodiske ladning er mindre end den katodiske. Denne teknik er f.eks. beskrevet af Sun et al., Metal Finishing, maj, 1979, side 33-38, hvor der f.eks. opnås højeste hårdhed i belægningen med et forhold mellem katodisk og anodisk strømtæthed på 1:1 med katodiske perioder T_K på 60 msek. skiftende med anodiske perioder T_A på 20 msek.

I US patentskrift nr. 2.470.775 beskrives en fremgangsmåde til plettering med nikkel, kobalt og legeringer heraf i et galvaniseringsbad indeholdende chlorider og sulfater af metallerne. Pletteringen sker ved pulsvending, hvorved der opnås en forbedring af udseendet (glathed og maksimal glansgivende effekt) samt en hurtigere udfældning. Der anvendes en anodisk strømtæthed, der i det væsentlige er af samme størrelsesorden som den katodiske strømtæthed. I US patentskriftet omtales forskellige additiver, herunder naphthalen-1,5-disulfonsyre. Disse additiver omtales som fordelagtige, men hverken i forbindelse med disse additiver eller i andre sammenhæng i skriftet gives der anvisninger til reduktion af mekaniske indre spændinger i de galvanisk påførte belægninger.

EP patentskrift nr. 0.079.642 (Veco Beheer B.V.) angår en pulsplettering med nikkel ved anvendelse af et galvaniseringsbad af typen Wattsbad, indeholdende butyndiol eller ethylencyanohydrin som glansmiddel. Udfældningen sker fortrinsvis ved pulserende strøm uden anodiske perioder, men det angives, at også anodiske pulser, dvs. pulsvending, kan anvendes med samme resultat. Imidlertid er det ikke muligt at anvende lange anodiske pulser i et rent Wattsbad, uden at nikkellaget passiveres, og al videre udfældning forhindres. Det fremgår ligeledes af nævnte patentskrift, at de anvendte frekvenser ligger i et område fra 100 til 10.000 Hz.

Ingen af de ovenfor nævnte publikationer angår indre spændinger i belægninger. US patentskrift nr. 3.437.568 angår en metode til måling af indre spændinger i elektroformede emner, men giver ingen anvisninger til reduktion af indre spændinger og omhandler ikke pulsplettering, additiver eller specielle nikkelbade.

DE offentliggørelsesskrift nr. 2.218.967 angår et bad til galvanisk udfældning af nikkel, i hvilket bad man tilsætter en forholdsvis stor mængde sulfoneret naphthalen, såsom en mængde på 0,1 mol/l til mætning, med henblik på at reducere de indre spændinger i de galvanisk påførte belægninger, der dannes ved anvendelse af en jævnstrøm på f.eks. 30 eller 60 mA/cm^2 svarende til 3 eller 6 A/dm^2. Ved hjælp af dette bad opnår man dog ifølge skriftet kun en reducering af de indre spændinger fra det uønskede trækspændingsområde til trykspændingsområdet fra 0 til 26.000 psi (ca. 179 MPa).

Sædvanligvis vil anvendelsen af nævnte additiv kun resultere i en reduktion i spændingerne i intervallet fra ca. 300 MPa træk til 100 MPa tryk, og spændingskurven flyttes blot nedad, men er stadig en funktion af strømtætheden, hvilket er normalt for et hvilket som helst nikkelbad med eller uden additivet.

Anvendelsen af den store mængde additiv er imidlertid også forbundet med en række ulemper, idet additivet er dyrt at anskaffe, har ikke-hensigtsmæssige virkninger på miljøet samt kan forårsage skade i badet.

Man kan således ikke på basis af anvisningerne ifølge DE 2.218.967 udlede en galvanisk metode, hvor de indre spændinger bliver uafhængige af strømtætheden. Ved galvanisering af emner med en simpel geometri, vil der ofte være forholdsvis beskedne variationer i strømtætheden over forskellige områder af emnets overflade. Dette er imidlertid ikke tilfældet hos mere komplicerede geometrier, hvor man således, ikke i praksis, vil kunne benytte metoden ifølge DE 2.218.967.

Indre mekaniske spændinger er et problem ved alle former for nikkel- og kobaltudfældninger, selv om man i nogle tilfælde (med dyre elektrolytter (sulfamatbad), kontrol af temperatur, koncentration osv.) kan styre processen tilfredsstillende, så længe det drejer sig om simple geometrier. Til fremstilling af f.eks. værktøjer til sprøjtestøbning, mikromekaniske komponenter eller lignende komplicerede geometrier kan den eksisterende teknik imidlertid slet ikke anvendes.

Det er derfor et ønske at tilvejebringe en fremgangsmåde, hvorved man er i stand til at udfælde nikkel, kobalt, nikkel- eller kobaltlegeringer med væsentligt reducerede eller helt uden indre spændinger, selv ved komplicerede geometrier. Det er ligeledes ønskeligt, at dette opnås uanset ved hvilken strømtæthed, man udfælder.

Den foreliggende opfindelse angår en galvanisk fremgangsmåde til dannelse af belægninger af nikkel, kobalt, nikkel- eller kobaltlegeringer i et galvaniseringsbad af typen Wattsbad, chloridbad eller en kombination af disse under anvendelse af pulsplettering med periodisk pulsvending, hvilken fremgangsmåde er karakteriseret ved, at galvaniseringsbadet indeholder sulfoneret naphthalen som additiv, og at der ved pulspletteringen anvendes en anodisk strømtæthed I_A, der er mindst 1,5 gange større end den katodiske strømtæthed I_K.

Ved anvendelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan man undgå indre spændinger, som er et væsentligt problem ved dannelse af de omhandlede belægninger på geometrier af mere kompliceret opbygning.

Sulfamatbade er mere komplicerede (vanskelige, dyrere at vedligeholde), men benyttes generelt for at opnå en mindre spænding i belægningerne. Med sulfamatbade er det dog kun muligt at opnå belægninger med tilfredsstillende lave indre mekaniske spændinger, dersom der er tale om mere simple geometrier.

Ved mere komplicerede geometrier anvender man ganske vist også sulfamatbade, da disse repræsenterer den hidtil bedste kendte løsning, men ofte vil løsningen ikke være optimal på grund af for kraftige indre spændinger i belægningen, hvilket f.eks. kan føre til deformation eller brud.

Sulfamatbade kan ikke anvendes til udfældning ved periodevis pulsvendig, da der benyttes svovllegerede anoder (2% S) for at forhindre spaltning af sulfamatet i ammoniak og

svovlsyre (ødelæggelse af badet). Hvis man vender strømmen, vil katoden, der er belagt med ikke-svovllegeret nikkel eller kobalt, blive anode, og sulfamatet ødelægges.

Med Wattsbad eller chloridbad eller blandinger heraf er det med jævnstrøm ikke muligt at opnå belægninger uden trækspændinger. Med sulfamatbade afhænger spændingen i belægningen - fra trykspænding over spændingsfrit til trækspændinger - af den katodisk strømstyrke I_K. Med simple geometrier kan der derfor opnås spændingsfrie belægninger med sulfamatbad ved en bestemt I_K, der afhænger af temperaturen og f.eks. kan være på ca. 10 A/dm^2, men ved mere komplicerede geometrier kan denne strømstyrke I_K ikke fordeles ensartet over emnets overflade, hvilket vil give indre spændinger.

Med kombinationen ifølge opfindelsen har det overraskende vist sig, at de indre spændinger dels er meget små, og dels er uafhængige af den katodiske strømstyrke I_K og dermed af strømfordelingen på overfladen. Derved opnår man lave indre spændinger, uanset hvor på emnet man måler og uafhængigt af de faktiske lokale strømtætheder.

På denne måde åbner opfindelsen mulighed for at fremstille komplicerede geometrier helt uden eller med væsentligt reducerede indre spændinger i belægningen.

Som additiv til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen benyttes sulfoneret naphthalen, dvs. naphthalen sulfoneret med fra 1 til 8 sulfonsyregrupper ($-SO_3H$), fortrinsvis med 2-5 sulfonsyregrupper, især 2-4 sulfonsyregrupper.

I praksis vil et sulfoneret naphthalenprodukt sædvanligvis omfatte en blanding af sulfonerede naphthalener med forskellig sulfoneringsgrad, dvs. antallet af sulfonsyregrupper pr. naphthalenkerne. Endvidere kan der for hver sulfoneringsgrad foreligge flere isomere forbindelser.

Den anvendte sulfonerede naphthalensulfonid vil typisk have en sulfoneringsgrad svarende til gennemsnitlig 2-4,5 sulfonsyregrupper per molekyle, f.eks. 2,5-3,5 sulfonsyregrupper per molekyle.

Ved den for tiden foretrukne udførelsesform for opfindelsen anvendes der som sulfoneret naphthalenadditiv en blanding af sulfonerede naphthalener, som ifølge analyse indeholder ca. 90% naphthalentrisulfonsyre især omfattende naphthalen-1,3,6-trisulfonsyre og naphthalen-1,3,7-trisulfonsyre.

Naphthalenkernen i det sulfonerede naphthalenadditiv er sædvanligvis fri for andre substituenter end sulfonsyregrupper. Eventuelle andre substituenter vil dog kunne være til stede under den forudsætning, at de ikke har en skadelig indvirkning på det sulfonerede naphthalenadditivs gunstige virkning til begrænsning af de indre spændinger i den dannede belægning under anvendelse af pulsplettering.

Ved en særlig foretrukken udformning ifølge opfindelsen anvendes det sulfonerede naphthalenadditiv i det galvaniske bad i en mængde på 0,1 til 10 g/l, mere foretrukket i en mængde på 0,2-7,0 g/l og særligt foretrukket i en mængde på 1,0-4,0 g/l, f.eks. omkring 3,1 g/l.

Endvidere indeholder badsammensætningen anvendt ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fortrinsvis 10-500 g/l $NiCl_2$, 0-500 g/l $NiSO_4$ og 10-100 g/l H_3BO_3, mere fortrukket 100-400 g/l $NiCl_2$, 0-300 g/l $NiSO_4$ og 30-50 g/l H_3BO_3 og særligt foretrukket 200-350 g/l $NiCl_2$, 25-175 g/l $NiSO_4$ og 35-45 g/l H_3BO_3, f.eks. omkring 300 g/l $NiCl_2$, 50 g/l $NiSO_4$ og 40 g/l H_3BO_3.

Det har vist sig at være fordelagtigt, at den anodiske strømtæthed I_A er mindst 1,5 større end den katodiske strømtæthed I_K, mere fordelagtigt når I_A er fra 1,5-5,0 gange større end I_K og særlig fordelagtigt, når I_A er 2 til 3 gange større end I_K.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan ved en foretrukken udførelsesform være karakteriseret ved, at den pulserende strøm er sammensat af en katodisk periode med en varighed T_K på 2,5-2000 msek. med en katodisk strømtæthed I_K på 0,1-16 A/dm^2 alternerende med en anodisk periode med en varighed på 0,5-80 msek. med anodisk strømtæthed I_A på 0,15-80 A/dm^2. En mere foretrukken udformning ifølge opfindelsen er, når pulsparametrene I_K er i intervallet 2-8 A/dm^2, T_K er i intervallet 30-200 msek, I_A er i intervallet 4-24 A/dm^2 og T_A er i intervallet 10-40 msek. En særlig foretrukken udformning er når I_K er 3-6 A/dm^2, T_K er 50-150 msek, I_A er 7-17 A/dm^2 og T_A er 15-30 msek, f.eks. hvor I_K er 4 A/dm^2, T_K er 100 msek., I_A er 10 A/dm^2 og T_A er 20 msek.

Eksempler

Eksempel 1

Et nikkelbad med 300 g/l $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ og 50 g/l $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ blev blandet op og tilsat 40 g/l H_3BO_3 samt 3,1 g/l sulfoneret naphthalenadditiv af teknisk kvalitet omfattende 90% naphthalen-1,3,6/7-trisulfonsyre.

Nikkel blev udfældet på en stålstrimmel, der er fastspændt i et dilatometer, således at de indre spændinger i den udfældede nikkel kan måles som sammentrækning eller udvidelse af stålstrimlen. Temperaturen i badet var 50°C. Når nikkel blev udfældet fra nævnte bad med en pulserende strøm bestående af en katodisk puls på 100 ms og 3,5 A/dm^2 efterfulgt af en anodisk puls på 20 ms og 8,75 A/dm^2, blev de indre spændinger målt til at være 0 MPa eller mindre end apparatets måleusikkerhed på ca. $\pm$ 10 MPa.

Eksempel 2

Følgende fremgangsmåden ifølge eksempel 1 med undtagelse af, at der kun blev anvendt 1,1 g/l af det samme sulfonerede naphthalenadditiv, blev samme resultat som i eksempel

1 opnået, dvs. at de indre spændinger blev målt til 0 MPa eller mindre end apparatets måleusikkerhed på ca. ± 10 MPa.

Eksempel 3

Følgende fremgangsmåden ifølge eksempel 2 med undtagelse af, at den anodiske strømtæthed I_A og den katodiske strømtæthed I_K blev sat til henholdsvis 1,25 A/dm^2 og 0,5 A/dm^2, blev samme resultat som i eksempel 1 opnået, dvs. at de indre spændinger blev målt til 0 MPa eller mindre end apparatets måleusikkerhed på ca. ± 10 MPa.

Eksempel 4

Følgende fremgangsmåden ifølge eksempel 3 med undtagelse af, at den anodiske strømtæthed I_A og den katodiske strømtæthed I_K blev sat til henholdsvis 18,75 A/dm^2 og 7,5 A/dm^2, blev samme resultat som i eksempel 1 opnået, dvs. at de indre spændinger blev målt til 0 MPa eller mindre end apparatets måleusikkerhed på ca. ± 10 MPa.

Eksempel 5

Ved at anvende fremgangsmåden ifølge eksempel 1, hvor nikkelbadet med 300 g/l $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ og 50 g/l $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ udskiftes med 300 g/l $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ og 50 g/l $CoSO_4 \cdot 6H_2O$ og med samme mængde H_3BO_3 og sulfoneret naphthalenadditiv, kan der fremstilles tilsvarende kobaltbelægninger, som må forventes at have tilsvarende lave indre spændinger.

Eksempel 6

Følgende fremgangsmåden ifølge eksempel 5 med undtagelse af, at der i stedet for blev anvendt 1,1 g/l sulfoneret naphthalenadditiv, forventes tilsvarende spændingsfrie kobaltbelægninger.

Eksempel 7

Følgende fremgangsmåden ifølge eksempel 6 med undtagelse af, at den anodiske strømtæthed I_A og den katodiske strømtæthed I_K blev sat til henholdsvis 1,25 A/dm² og 0,5 A/dm², forventes tilsvarende spændingsfrie kobaltbelægninger.

Eksempel 8

Følgende fremgangsmåden ifølge eksempel 7 med undtagelse af, at den anodiske strømtæthed I_A og den katodiske strømtæthed I_K blev sat til henholdsvis 18,75 A/dm² og 7,5 A/dm², forventes tilsvarende spændingsfrie kobaltbelægninger.

Sammenligningseksempler

Sammenligningseksempel 1

Ved anvendelse af samme opstilling og materialer som i eksempel 1, men med en jævnstrøm på 4 A/dm², blev de indre spændinger til sammenligning med nævnte eksempel målt til 377 MPa.

Sammenligningseksempel 2

Ved anvendelse af samme opstilling og materialer som i eksempel 2, hvor der i stedet for anvendes en jævnstrøm på 7,5 A/dm², blev de indre spændinger målt til 490 MPa.

Sammenligningseksempel 3

Ved anvendelse af samme opstilling og materialer som i eksempel 2, men med anvendelse af pulserende strøm uden pulsvending (I_K = 3,5 A/dm^2, T_K = 100 ms, I_A = 0 A/dm^2, T_A = 20 ms) i stedet for, blev de indre spændinger målt til 410 MPa.

Patentkrav

---

1. Galvanisk fremgangsmåde til dannelse af belægninger af nikkel, kobalt, nikkellegeringer eller kobaltlegeringer i et galvaniseringsbad af typen Wattsbad, chloridbad eller en kombination af disse under anvendelse af pulsplettering med periodevis pulsvending, kendetegnet ved, at galvaniseringsbadet indeholder sulfoneret naphthalen som additiv, og at der ved pulspletteringen anvendes en anodisk strømtæthed I_A, der er mindst 1,5 gange større end den katodiske strømtæthed I_K.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendetegnet ved, at der anvendes et sulfoneret naphthalenadditiv i form af sulfoneret naphthalen med en gennemsnitlig sulfoneringsgrad på 1-6 sulfonsyregrupper pr. naphthalenkerne.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, kendetegnet ved, at det sulfonerede naphthalenadditiv har en gennemsnitlig sulfoneringsgrad på 2-5 sulfonsyregrupper pr. naphthalenkerne.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1 til dannelse af nikkelbelægninger, kendetegnet ved, at badsammensætningen indeholder 10-500 g/l $NiCl_2$, 0-500 g/l $NiSO_4$ og 10-100 g/l H_3BO_3, fortrinsvis 100-400 g/l $NiCl_2$, 0-300 g/l $NiSO_4$ og 30-50 g/l H_3BO_3, særligt foretrukket 200-350 g/l $NiCl_2$, 25-175 g/l $NiSO_4$ og 35-45 g/l H_3BO_3.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendetegnet ved, at den anodiske strømtæthed I_A er fra 1,5-5,0 gange større end I_K, fortrinsvis 2 til 3 gange større end I_K.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den pulserende strøm er sammensat af en katodisk periode med en varighed T_K på 2,5-2000 msek. med en pulserende eller jævn katodisk strømtæthed I_K på 0,1-16 A/dm^2 alternerende med en anodisk periode med en varighed T_A på 0,5-80 msek. med anodisk strømtæthed I_A på 0,15-80 A/dm^2.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at den pulserende strøm er sammensat af en katodisk periode med en varighed T_K på 30-200 msek., med en katodisk strømtæthed I_K på 2-8 A/dm^2 alternerende med en anodisk periode med en varighed T_A på 10-40 msek. med anodisk strømtæthed I_A på 5-20 A/dm^2.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at pulsparametrene I_K er 4 A/dm^2, T_K er 100 msek., I_A er 10 A/dm^2 og T_A er 20 msek.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at additivet anvendes i mængde på 0,1-10 g/l, fortrinsvis 0,2-7,0 g/l og især 1-4 g/l.