



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 64402

C (45) Patentti myönnetty 10 11 1983
Patent meddelat

(51) Kv.lk. ³Int.Cl. ³ C 25 C 7/02

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	790547
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	19.02.79
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	19.02.79
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	22.08.79
(44) Nähtäväksiapanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	29.07.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	21.02.78
USA(US) 879728	

- (71) Inco Europe Limited, Thames House, Millbank, London SW1P 4QF,
Englanti-England(GB)
- (72) William Gerard Borner, Ringwood, N.J., Aloys John Dill, Tappan, N.Y.,
Gordon Lloyd Fisher, Mahwah, N.J, USA(US)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Elektrodi nikkelin sähkösaostusta varten ja menetelmä sen valmistami-
seksi - Elektrod för elektrodeposition av nickel och förfarande för
dess framställning

Keksinnön kohteena on elektrodi nikkelin sähkösaostusta var-
ten, jossa elektrodissa on sähköä johtava pinta tai pinta, joka muo-
dostuu useista erillisistä sähköä johtavista pinnoista, jotka on
sähköisesti kytketty toisiinsa, mutta jotka elektrodin pinnalla on
erotettu toisistaan sähköä eristävällä aineella, ja jossa johtava
pinta tai pinnat on karhennettu puhaltamalla hiovilla hiukkasilla.
Sähkösaostettu nikkeli voidaan poistaa tältä elektrodilta mekaani-
sesti. Lisäksi keksintö koskee menetelmää elektrodin valmistamisek-
si.

Elektrodeja, joille sähkösaostetaan nikkeliä, joka myöhem-
min poistetaan niiltä, valmistetaan tavallisesti ruostumattomista
teräs-, titaani- tai alumiinilevyistä. Ne voivat olla johtavia koko
pinnoiltaan tai pintojen osia voidaan tehdä ei-johtaviksi erilaisin
menetelmin, niin että saostumista tapahtuu ainoastaan jäljelle jää-
ville johtaville alueille. On tunnettua, että johtavien alueiden on

oltava sellaisia, että ensinnäkin nikkeli tarttuu niille saostumisen aikana ja toiseksi saostettu nikkeli on helppo myöhemmin poistaa niiltä. Kaksi tekijää, jotka ovat tärkeitä, jotta saostuma tarttuisi elektrodiin riittävän lujasti ovat saostuman sisäinen jännitys ja elektrodipintojen johtavien alueiden pintakarheus. Yleensä, kun sisäinen jännitys on alhainen, aiheuttaa elektrodin suuri karheusaste liikataruttuvuutta ja saostuneen nikkelin erottaminen elektrodista on vaikeaa; kun sisäinen jännitys on suuri, elektrodin liian pieni karheus aiheuttaa riittämättömän tarttuvuuden ja saostunut nikkeli pyrkii irtoamaan elektrodilta sähkösaostuksen aikana.

Eräs ongelma, joka syntyy kaupallisessa tuotannossa, on, että ei ole mahdollista ylläpitää sähkösaostetun nikkelin sisäistä jännitystä muuttumattomana pidemmällä aikaväleillä. Monista erilaisista sekä tunnetuista että tuntemattomista syistä elektrolyyttinen koostumus pyrkii muuttumaan ja johtaa muutoksiin saostuman sisäisessä jännityksessä.

Hiekkaa on yleisesti käytetty puhallusaineena ja sillä on karhennettu elektrodin johtavia pintoja, mutta on havaittu, että hiekkapuhalletuilla pinnoilla ei ole tarpeellista toleranssia nikkelisaostuman tarttuvuuden ja erilaisen sisäisen jännityksen omaavien nikkelisähkösaostumien myöhemmän erottamisen suhteen.

Siksi onkin tarve löytää elektrodi, jonka johtavat pinnat pystyvät poistettavasti vastaanottamaan sähkösaostettua nikkeliä, jonka sisäinen jännitys vaihtelee. Nyt on kuitenkin havaittu, että tähän päästään yleensä käyttämällä erikoisaineita, muita kuin hiekkaa, elektrodin pinnan puhaltamiseen ja siten aikaansaadaan pintakarheuden spesifinen muoto.

Keksinnön mukaiselle elektrodille on tunnusomaista, että karheus muodostuu mikroloveuksista, joilla on terävä reuna, ja että karheus on $0,6 - 7,6 \mu\text{m RMS}$.

Menetelmälle keksinnön mukaisen elektrodin valmistamiseksi on puolestaan tunnusomaista, että johtava pinta tai pinnat puhalletaan (a) alumiinioksidi-hioma-aineella, jolloin saadaan oleellisesti pyramidin muotoisia mikroloveuksia, ja pinnan karheus $0,6 - 3,8 \mu\text{m RMS}$, tai (b) valurautahioma-ainella, jolloin saadaan oleellisesti kuppimaisia mikroloveuksia, ja pinnan karheus $3,3 - 7,6 \mu\text{m RMS}$.

Keksintö on erityisen käyttökelpoinen elektrodeille, joissa sähköä johtava pinta muodostuu useista erillisistä sähköä johtavista pinnoista, jotka on sähköisesti kytketty toisiinsa, mutta jotka elektrodin pinnalla on erotettu toisistaan sähköä eristävällä aineella.

Tämän keksinnön mukaiset sähkösaostuselektrodit voivat sopivasti olla inertin metallilevyn, kuten titaani- tai ruostumattoman teräslevyn muodossa. Edullisesti niiden toisessa päässä on kannikkeen ja ne on päällystetty sähköä eristävällä päällysteellä (esim. epoksimaalilla) levyn kummaltakin puolelta lukuunottamatta karhennettuja paljaita inertin metallin alueita. Jokainen tällainen alue voi olla esimerkiksi pääasiallisesti pyöreä ja n. 2,5 cm halkaisijaltaan. Vaihtoehtoisesti elektrodilla voi olla inerteistä metalliyksiköistä koottu rakenne, jonka määrittelevät sähköisesti toisiinsa yhdistetyt johtavat alueet, jolloin koko rakenne lukuunottamatta paljaita johtavia alueita ja kannikkeitä ja muita sähköisiä kytkinlaitteita on upotettu eristysaineeseen, kuten muoviin.

Elektrodimetallien, kuten tyypin 304 ruostumattoman teräksen pintaviimeistely keksinnön mukaisten elektrodien tuottamiseksi, voidaan suorittaa sopivassa laitteessa, joka tasaisesti hankaa metallipintaa, ja jossa puhallusaineen luonne voidaan tarkistaa.

Hyviä tuloksia on saavutettu käyttämällä ratastyyppejä keskipakopuhallinyksiköitä, jollaisia valmistaa Wheelabrator-Frye, Ind., yhdistettyinä puhallusaineen palautuslaitteeseen, joka sisältää seulat alimittaisten hankausrakeiden poistamiseksi. Samanlaisia hyviä tuloksia on saatu käyttäen ilmapuhalluslaitetta, jollaista valmistaa Zero Manufacturing Company, edellyttäen jälleen, että on järjestetty laite hankausraekoon pitämiseksi muuttumattomana.

On havaittu, että hiekkapuhallus ei ole tyydyttävä tapa elektrodien pintaviimeistelyyn. Tutkimukset ovat osoittaneet, että hiekkamurskautuu liian helposti puhallusprosessin aikana, joten on hyvin vaikea ylläpitää hiekan raekoko muuttumattomana. Lisäksi hiekkarakeen iskussa metallin pintaan tapahtuva hiekkarakeen murskaantumisen aikaansaa metallin pintaan mikroloveuksen, jolla on pyöristynyt reuna, eikä terävä reuna, jollainen syntyy, kun rautahioma-ainetta tai alumiinioksidia käytetään puhallusaineena. Pintaviimeistelyn tuottaman pintamorfologian tarkka tyyppi määrää pintakarheusalueen,

joka on toimiva elektrodilla, joita käytetään nikkelin sähköta-
teenotossa tai sähköpuhdistuksessa. Valurautahioma-aine aikaansaa
pääasiallisesti kuppimaisia mikroloveuksia elektrodin pinnalle.

Käyttökelpoisia elektrodipintoja, joissa on halkaisijaltaan
2,5 cm (1 tuuma) olevia paljaita johtavia metallipintoja nikkelin
sähkösaostusta varten, valmistetaan puhaltamalla valurautahioma-
aineella 3,3 - 7,6 μm :n RMS pintakarheuteen. Yleensä tällaiset elek-
trodit sopivat tyydyttävästi nikkelisähkösaostumille, joiden sisäi-
set jännitykset ovat väliltä n. 100 tai 150 - 700 N/mm^2 , (n. 14 000
tai 20 000 - 100 000 psi). Halkaisijaltaan 2,5 cm olevat nikkeli-
kerrokset, jotka on sähkösaostettu tällaiselle elektrodille, kes-
tävät 11,36 kg:n (25 lb:n) vedon kohtisuorassa suunnassa elektrodin
tasoa vastaan ja irtoavat elektrodista vastaavalla kohtisuoralla
45,45 kg:n (100 lb:n) vedolla. On havaittu, että nikkeli-
kerrokset, joilla on näin mitatut tarttumistunnusarvot, tarttuvat elektrodiin
sähkösaostuksen aikana ja voidaan helposti poistaa elektrodilta
sähkösaostuksen päätyttyä.

Samanlaisia tuloksia saadaan elektrodilla, jotka on puhal-
lettu alumiinioksidhioma-aineella, paitsi että RMS pintakarheuden
täytyy olla väliltä 0,6 - 3,8 μm . Syy siihen, että sileämpi, alumi-
nioksidilla puhallettu pinta näyttää vaikuttavan samalla tavalla
kuin karheampi pinta, joka saadaan puhalluksesta valurautahioma-
aineella, näyttää olevan, että alumiinioksidilla aikaansaadut pinta-
loveukset ovat muodoltaan kulmikkaita ja pyramidimaisia, jolloin
sähkösaostettu metalli kiilautuu tehokkaammin elektrodin pintaan.
Näitä elektrodeja voidaan hyödyllisesti käyttää saostettaessa nik-
keliä, jolla on sama sisäisten jännitysten alue, joka määritettiin
valurautahioma-aineella valmistetuille.

Seuraavassa annetaan joitakin esimerkkejä:

Esimerkki 1

Tyypin 304 ruostumattomia teräslevyjä, paksuudeltaan 3 mm,
puhallettiin hioma-aineella kummaltakin puolelta käyttäen kokojen
25, 40, 50, 80 tai 120 valurautarakeita. Puhalletut levyt leikat-
tiin 18 x 23 cm:n kokoon, varustettiin sähkökytkentälaittein ja pai-
nettiin epoksiväriaineella, jolloin saatiin kuvio, jossa oli hal-
kaisijaltaan 2,54 cm olevia ympyrämäisiä alueita, joiden keskipis-

teiden väli oli 3,5 cm. Kromausta käytettiin epoksiväriaineen sitomiseksi elektrodeille. Painamisen ja kovettumisen jälkeen kromi poistettiin ympyrämäisiltä alueilta anodi-liuotuksella laimeassa emäksisessä liuoksessa (45 g/l NaOH).

Elektrodit päällystettiin 40 l:n kylvyssä, joka sisälsi: 285 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 35 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 75 g/l NaCl ja 20 g/l H_3BO_3 .

Kylvyn lämpötila pidettiin 60°C :ssa ja pH pidettiin välillä 3,5 - 4,0. Liuoksen sekoittamiseen käytettiin sekoitinta. Virran tiheys katodilla oli aluksi 648 A/m^2 . Kennovirta pidettiin lähtöarvossa kerrosten kasvaessa kuuden päivän ajan. Rikkiä sisältäviä nikkelikerroksia käytettiin anodiainesta varten.

Sisäinen jännitys tarkistettiin p-tolueenisulfoniamidin avulla. Sitä lisättiin liuosannostelupumpun kautta määrissä, joita tarvitaan pitämään sisäiset jännitystasot n. 0,175 ja 325 N/mm^2 :ssä. Mitään jännityksen alenninta ei tarvittu sisäisen jännityksen pitämiseksi 480 N/mm^2 :ssä. Sisäisen jännityksen mittaukset tehtiin suoraan 40 l:n kylvyssä käyttäen Brenner-Senderoff spiraali-kontrakto-metriä, joka sijaitsi kahden yhdensuuntaisen anodin välissä. Käytettiin 648 A/m^2 :n virran tiheyttä ja saostumaa kasvatettiin ainoastaan $5 \mu\text{m}$:n paksuuteen, jotta saatiin tarkka arvo jännitystasolle kerroksen kasvun alkaessa.

Kerrosten tarttuminen määritettiin mittaamalla voima, joka tarvittiin vetämään kerrokset irti elektrodista elektrodin pintaa vastaan kohtisuorassa suunnassa tavanomaisella vetokcelaitteistolla. Kerrokseen kiinnitettiin epoksiliimalla pultteja, joista kerroksia vedettiin vetokoneella. Elektronipinnan, joka vaati enemmän kuin noin 450 N:n vedon kerrosten irrottamiseksi, katsottiin antavan liiallisen tartunnan. Nämä kerrokset olivat yleensä erittäin vaikeasti poistettavissa. Elektrodipinnan, joka vaati vähemmän kuin n. 100 N:n vedon kerrosten poistamiseksi, katsottiin antavan riittämättömän tartunnan. Kerrokset putosivat usein pois näiltä elektrodeilta ennen testausta.

Havaittiin, että edullisella 5 - $6 \mu\text{m}$:n RMS pintakarheudella, mitattuna "PROFILOMETER" pintakarheuden analysoimislaitteella, saatiin saostuman tyydyttävä tartunta ja sen jälkeinen poisto elektrodilta sisäisillä jännitystasoilla väliltä n. 100 - n. 500 N/mm^2 .

Esimerkki 2

Muodoltaan ja kooltaan samanlaisia elektrodeja kuin esimerkissä 1 puhallettiin alumiinioksidilla käyttämällä ilmapuhalluslaitteistoa, johon oli kytketty rakeiden luokittelupalautuslaite puhallusyksikköön syötettyjen rakeiden koon valvomiseksi. Elektrodit peitettiin osittain ja nikkeliä saostettiin paljaille karhennetuille elektrodipinnoille samalla tavalla ja samantyyppisestä kylvystä kuin esimerkissä 1. Koestus suoritettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1, jolloin havaittiin, että elektrodit, joilla oli edullinen RMS pintakarheus, ts. n. $1,1 - 1,5 \mu\text{m RMS}$, olivat tyydyttäviä sisäisen jännityksen n. 325 N/mm^2 omaavien nikkelikerrosten saostamiseen.

Patenttivaatimukset

1. Elektrodi nikkelin sähkösaostusta varten, jossa elektrodissa on sähköä johtava pinta tai pinta, joka muodostuu useista erillisistä sähköä johtavista pinnoista, jotka on sähköisesti kytketty toisiinsa, mutta jotka elektrodin pinnalla on erotettu toisistaan sähköä eristävällä aineella, ja jossa johtava pinta tai pinnat on karhennettu puhaltamalla hiovilla hiukkasilla, t u n n e t t u siitä, että karheus muodostuu mikroloveuksista, joilla on terävä reuna, ja että karheus on $0,6 - 7,6 \mu\text{m RMS}$.

2. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen elektrodin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että johtava pinta tai pinnat puhalletaan (a) alumiinioksidi-hioma-aineella, jolloin saadaan oleellisesti pyramidin muotoisia mikroloveuksia, ja pinnan karheus $0,6 - 3,8 \mu\text{m RMS}$, tai (b) valurautahioma-aineella, jolloin saadaan oleellisesti kuppimaisia mikroloveuksia, ja pinnan karheus $3,3 - 7,6 \mu\text{m RMS}$.

Patentkrav

1. Elektrod för elektroutfällning av nickel, vilken elektrod har en elledande yta eller en yta som består av flera enskilda elledande ytor, elektriskt förenade med varandra men separerade från varandra på ytan av elektroden genom ett elektriskt isolerande material, och där den ledande ytan eller ytorna har gjorts sträva genom blästring med slipande partiklar, k ä n n e t e c k n a d därav, att strävheten utgörs av mikro-inskärningar med skarp kant, och att strävheten är $0,6 - 7,6 \mu\text{m RMS}$.

2. Förfarande för framställning av en elektrod enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den ledande ytan eller ytorna blåses (a) med aluminiumoxid-slipmedel, varvid erhålls väsentligen pyramidformiga mikro-inskärningar och en ytsträvhet av $0,6 - 3,8 \mu\text{m RMS}$, eller (b) med gjutjärn-slipmedel, varvid erhålls väsentligen koppformiga mikro-inskärningar och en ytsträvhet av $3,3 - 7,6 \mu\text{m RMS}$.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

—