



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.11.1967 (P. 123 531)

Pierwszeństwo: 14.11.1966 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.09.1975

Kl. 48b, 3/02

MKP C23c 3/02

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Pracownia Techniczna

Twórcy wynalazku: Edith-Luise Schmeling, Herbert Friebe, Ulrich Reininghaus

Uprawniony z patentu: Electro Chemical Engineering GmbH, Zug
(Szwajcaria)

Sposób bezprądowego wytwarzania powłok niklowych o szczególnie dużej twardości

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób bezprądowego wytwarzania twardych powłok niklowych.

Powłoki nakłada się na materiały metaliczne i półmetaliczne, zwłaszcza tytan, stale szlachetne, beryl, magnez i jego stopy, w kąpeli stanowiącej roztwór wodny, zawierający jony niklu, podfosforawe, jony związku kompleksotwórczego oraz jony powierzchniowo czynne, który nastawia się wodorotlenkiem amonowym na określoną wartość pH.

Znane sposoby bezprądowego wytwarzania powłok niklowo-fosforowych lub niklowo-borowych oparte są na tej zasadzie, że pod wpływem środków redukujących, jak np. podfosforynu sodowego, wodoru sodowo-borowego lub innych, jony niklu przyłączone do związku kompleksotwórczego, osadzają się na katodycznie oddziaływujących powierzchniach z jednoczesnym wydzieleniem składników środka redukującego, jak fosfor lub bor.

Główne wady tych sposobów polegają na tym, że nie wszystkie powszechnie stosowane materiały, jak w szczególności magnez i jego stopy, stale szlachetne, tytan itd. dawały się w ten sposób powlekać. Jeśli nawet udawało się to w przypadku któregoś z materiałów, to przyczepność i twardość powłok była w najwyższym stopniu niewystarczająca. Ponadto kąpiele te nie są dostatecznie trwałe i przy dodaniu środków regenerujących rozkładają się w temperaturze pracy. Ponieważ

2

potrzebne są duże ilości przyspieszaczy, stabilizatorów, substancji kompleksotwórczych i innych dodatków, kontrola kąpeli i ich techniczne stosowanie z ciągłą regeneracją jest uciążliwe i kosztowne, praktyczne opłacalne zastosowanie w celu uzyskania równomiernych warstw jest dlatego wątpliwe. Żaden pojedynczy sposób bez następnej obróbki cieplnej nie pozwalał uzyskać twardości 1000 kg/mm², oznaczonej metodą mikro według Vickersa.

Jedna z powszechnie przyjętych metod obróbki cieplnej w temperaturze 400°C nie nadaje się do stosowania np. w przypadku glinu i jego stopów, magnezu i jego stopów, cynku i jego stopów, tworzyw sztucznych itd. gdyż materiały te ulegają w tych warunkach niekorzystnym wpływom lub uszkodzeniom. Nie można, np. w przypadku kąpeli zawierających podfosforyn sodowy, regenerować ich bez specjalnych technologicznie kłopotliwych zabiegów, jak chłodzenia, następującego po nim uzupełniającego dozowania składników w oddzielnych zbiornikach i ponownego podgrzewania do temperatury roboczej.

W znanych dotychczas sposobach w przypadku wielu materiałów trzeba przeprowadzić podkładowe miedziowanie, cynowanie, cynkowanie itd., co naturalnie powoduje technologiczne komplikacje i trudności. Otrzymane poniklowane powierzchnie były przeważnie matowe i wymagały następnego polerowania. Temperatura pracy kąpeli musi być

nastawiona stosunkowo wysoko, aby uzyskać potrzebną szybkość osadzania.

Wymienionych wad oraz niedogodności nie posiada sposób według wynalazku. Sposób ten polega na tym, że stosuje się kąpiel, która obok jonów niklu, podfosforynu i związku kompleksowotwórczego zawiera fluorek i/lub inną substancję powierzchniowo-czynną, np. kwas fosforowy i kwas fosforawy i/albo skondensowane kwasy fosforowe, kwas borowy i borany w kombinacji z wodorotlenkiem amonowym przy wartości pH powyżej 7, korzystnie 7,5—8,5.

Efektom zawartości amoniaku i podanej wartości pH w tej kąpiei według wynalazku jest jednak duża twardość powłoki i odporność na ścieranie, jak też przy odpowiednim ruchu niklowanych przedmiotów otrzymana bez dalszej obróbki lustrzana powierzchnia. Dzięki dużej zawartości fluorku uzyskuje się znakomitą przyczepność do wszystkich metali, półmetali i stopów. Przez kombinację wymienionych substancji, to znaczy fluorku, amoniaku, fosforanów, możliwe jest, aby stężenie podfosforynu wynosiło 10—150 g/l, bez obawy o spowodowanie rozkładu kąpiei. Wskutek dużej zawartości podfosforynu sodowego osiąga się większą szybkość osadzania w niższych temperaturach.

Dzięki niezwykle dużej trwałości kąpiei możliwe jest jej szybkie regenerowanie przez bezpośrednie dodawanie roztworów regenerujących do wanien galwanizerskich w temperaturze pracy, przez co oszczędza się bardzo wiele nakładów aparaturowych i kosztów.

Następnie przy użyciu np. znanych dotychczas kąpiei opartych na podfosforynie sodowym i wodoru sodowoborowym, uzyskuje się przeciętne twardości powłok około 500 kg/mm² oznaczone metodą mikro według Vickersa, podczas gdy sposobem według wynalazku przy większej ekonomiczności i prostszym wykonawstwie bez dalszej obróbki cieplnej osiąga się twardości 950—1050 kg/mm² oznaczone metodą mikro według Vickersa i odporność na ścieranie równą odporności powłok z chromu twardego.

Dzięki wynalazkowi zastosowano sposób, w którym kąpiel zawiera możliwie mało jonów innych niż potrzebne do reakcji, przez co kąpiel jest szczególnie pewna w eksploatacji, daje się łatwo regenerować i zapewnia już w temperaturze powyżej 40°C dostatecznie dużą szybkość osadzania, co stanowi szczególnie ważną zaletę przy powlekanii tworzyw sztucznych mających zdolność przewodnictwa. Następnie uzyskuje się przy tym zaletę dużej trwałości kąpiei, tak że przy podanej ilości środków redukujących można pracować w każdej temperaturze bez potrzeby stosowania przy tym specjalnych stabilizatorów. Szybkość osadzania przekraczają w wyższych temperaturach osiągane zwykle wartości. Tak np. w temperaturze 95°C wydziela się 50 miliwali na godzinę. Szczególnie zaskakujące jest jednak to, że przez zastosowanie sposobu według wynalazku uzyskuje się takie twardości i odporności na ścieranie wytworzonych powłok, jakie dotychczas nie były osiągalne żadnym ze sposobów z zastosowaniem

galwanicznej czy bezprądowej kąpiei niklowej.

W sposobie według wynalazku można zastosować również inne substancje wykazujące zdolność adsorpcji powierzchniowej, np. bromki, jodki lub tym podobne, mogą też być obecne i inne środki redukujące o potencjale redukcyjno-oksydacyjnym w odniesieniu do każdorazowego stężenia środka redukującego, rzędu 3,1—0,2V, w połączeniu z wymienionymi składnikami kąpiei bez wystąpienia objawów jej rozkładu.

Ze względu na działanie składników kąpiei temperatura robocza w sposobie według wynalazku może się mieścić w granicach od temperatury pokojowej do temperatury wrzenia, korzystnie utrzymuje się ją w granicach 60—90°C. Nawet przy wymienionych jako korzystne niskich temperaturach można już osiągać, jak stwierdzono nie spodziewanie, dostatecznie duże szybkości osadzania rzędu 20 miliwali na godzinę.

Stwierdzono, że sposobem według wynalazku można niklować bez trudności metale i półprzewodniki, które dotychczas można było niklować bezprądowo tylko po kłopotliwych zabiegach wstępnych, np. po pomiedziowaniu, lub które w ogóle nie dawały się platerować, np. magnez i jego stopy, stale szlachetne, tytan, krzem i jego stopy. Metale te sposobem według wynalazku można również niklować bezpośrednio, np. żelazo i miedź.

Podczas redukcji dwuwartościowych jonów niklu przez jon podfosforynowy ulega on automatycznie utlenieniu na jon fosforynowy. Z biegiem czasu roztwór elektrolitu ulega wzbogaceniu w tą substancję aż do granicy jej rozpuszczalności. Skoro tylko zostanie ona przekroczona i zacznie się wytrącać fosforyn, na powierzchniach niklowanych poczynają powstawać chropowatości.

W celu uniknięcia tego niepożądanego zjawiska dodaje się w niektórych sposobach substancję kompleksotwórczą, która utrzymuje w roztworze jony fosforynowe do wyższej granicy stężenia. Inne sposoby zalecają dodawanie tych jonów w oddzielnym zbiorniku.

W przeciwieństwie tego okazało się szczególnie ekonomiczne i proste filtrowanie roztworu elektrolitu w obiegu zamkniętym przez wodorotlenek żelazowy, albo przez masę Luxa. Usuwa się w ten sposób fosforyn z kąpiei bez potrzeby dodawania substancji pomocniczych i instalowania oddzielnych urządzeń do wytrącania.

Dla zapewnienia całkowicie ciągłej pracy kąpiei celowe jest utrzymywanie na bieżąco stężenia głównych składników na stałym poziomie. Zubożenie w środki redukujące i nikiel prowadziłyby do zmniejszenia szybkości osadzania się. Dlatego wszystkie składniki kąpiei, które ulegają stałemu zużyciu i tym samym zostają z niej usunięte, powinny być uzupełniane w sposób ciągły. Tworzące się przy tym szkodliwe produkty rozkładu należy również usuwać.

Próby zastosowania odpowiedniego roztworu regenerującego ujawniły następujące trudności: Po pierwsze z roztworem regenerującym nie powinien dostawać się do kąpiei możliwie żadne obce jony, gdyż w przeciwnym razie jej trwałość ule-

ga silnemu zmniejszeniu i występują reakcje uboczne. Po drugie objętość roztworu regenerującego musi być możliwie niewielka, aby nie nastąpiło zwiększenie objętości kąpeli, to znaczy że objętość cieczy uzupełniającej musi być taka sama lub mniejsza, niż niewielka objętość cieczy straconej przez odparowanie z powierzchni kąpeli.

Związki niklu, które mogą spełnić pierwsze z wymienionych wymagań, są w wodzie i w roztworze elektrolitu tak mało rozpuszczalne, że niemożliwe jest spełnienie drugiego wymagania. Aby nie wprowadzać obcych jonów do roztworu elektrolitu przeprowadzono próby rozpuszczania z mogącymi mieć zastosowanie solami niklu w wodnych roztworach amoniaku. Nieoczekiwanie okazało się, że takie związki trudno rozpuszczalne w wodzie jak wodorotlenek niklu, tlenek niklu, fluorki niklu itd. w wodnych roztworach amoniaku o stężeniu powyżej 20% stają się łatwo rozpuszczalne i mogą być przy tym pobrane duże ilości soli niklu. Okazało się przy tym, że przy rozpuszczaniu, np. fluorku niklu, w 25% roztworze wodorotlenku amonowego ustala się równowaga dynamiczna między rozpuszczalnikami i rozpuszczoną solą, także przy dodawaniu tego roztworu do całkowicie załadowanego niklowanymi przedmiotami roztworu elektrolitu zużywający się amoniak zostaje uzupełniony ponownie przez roztwór regenerujący w takim samym stosunku jak zużyty nikiel. Objętość roztworu regenerującego była taka mała, że wynosiła mniej niż objętość cieczy odparowanej i w ten sposób stawiane wymagania zostały idealnie spełnione.

Stwierdzono również nieoczekiwanie, że w przeciwieństwie do znanych sposobów roztwór regenerujący soli niklu może być bez szkody dodawany razem z rozpuszczonym w nim podfosforem sodu i wprowadzany za pomocą jednego tylko urządzenia dozującego.

Występujące w kąpielach do bezprądowego niklowania, z natury jako zanieczyszczenia w ilościach śladowych, sole metali ciężkich, ołowiu, chromu, arsenu, antymonu, cyny, miedzi, cynku i innych, mają różny wpływ na proces niklowania. Działają one jako trucizny katalizatorów i wpływają przez to na szybkość osadzania, przeszkadzają w tworzeniu się zarodków i w ten sposób oddziałują na trwałość kąpeli i gładkość niklowanej powierzchni. Ponieważ sole te, tak samo jak nikiel, osadzają się jednak na przedmiotach poddawanych obróbce, w kąpielach eksploatowanych w sposób ciągły występują ustawicznie zmienne i nie dające się kontrolować warunki. Z uwagi na to, że te sole metali ciężkich obecne są przede wszystkim w soli niklu, w zależności od czystości produktu wyjściowego i ilości dodawanego roztworu regenerującego, przechodzą do roztworu różne ilości tych substancji. W celu utrzymania trwale jednakowych właściwości kąpeli należy jednak utrzymywać w niej stały poziom tych substancji śladowych.

Okazało się, że przy dodaniu np. jonów Pb^{++} w ilości 1–30 ppm, w szczególności około 15 ppm, istnieją warunki optymalne dla uzyskania wspomnianych właściwości, to jest gładkości powierzchni

i szybkości osadzania. Ilość tą można utrzymywać w kąpeli stale na odpowiednim poziomie przez uzupełniające dozowanie i kontrolę, np. za pomocą spektrofotometru do oznaczania absorpcji atomów lub, co jest o wiele prostsze, przez wykorzystanie tak zwanego efektu depot, tj. wpływu osadu. Wpływ osadu osiąga się korzystnie przez dodawanie lub utrzymywanie w kąpeli większej ilości trudno rozpuszczalnego związku ołowiu, którego stopień rozpuszczalności w elektrolicie odpowiada dokładnie wyżej podanym ilościom. W tych granicach mieści się rozpuszczalność np. $PbCrO_4$.

W celu sterowania dodawania roztworu regeneracyjnego zaleca się prowadzić ciągłe oznaczanie stężenia zużywających się składników. Takie bieżące oznaczanie stężenia za pomocą analizy chemicznej jest bardzo kłopotliwe i połączone z dużym opóźnieniem w czasie. Przy uzyskaniu wyniku analizy np. po upływie około 30 minut, dozowanie uzupełniające na podstawie tej wartości jest już od dawna niemiarodajne, gdyż w tym czasie proces niklowania postępował dalej.

Znaleziono jednakże drogę, pozwalającą na bezpośrednie oznaczanie tych stężeń w kąpeli.

Okazało się, że ciągła regulacja stężenia niklu w kąpeli i następującego w stosunku do niego zużycia podfosforu sodowego jest możliwa przy zastosowaniu fotometrycznego kolorymetru (fotometru) przepływowego. Również regulacja wartości pH jest możliwa przy użyciu tego rodzaju przyrządu, gdyż ze zmianą wartości pH zmienia się także barwa roztworu.

Przy całkowicie ciągłym prowadzeniu procesu część strumienia roztworu elektrolitu, utrzymywanego w obiegu za pomocą jednej lub kilku pomp, odgałęzia się i przepuszcza przez kolorymetr rurkowy. Wartość graniczna stężenia steruje pompą dozującą, która przy przekroczeniu poniżej tej wartości dozuje roztwór regenerujący aż do osiągnięcia ponownie stężenia granicznego.

Niespodziewanie okazało się, że przy zastosowaniu sposobu według wynalazku fosforu tworzący się z podfosforu sodowego w czasie przebiegu reakcji, wywiera szczególny wpływ na twardość tworzącej się warstwy. Mianowicie przy dużej zawartości jonów fosforowych w kąpeli otrzymuje się warstwy twardsze niż przy zawartości niższej. Ponieważ duża zawartość fosforu objawia się zmętnieniem roztworu wywołanym przez wytrącający się fosfor niklu, również i ta wartość może być oznaczana w sposób ciągły przez pomiar zmętnienia za pomocą kolorymetru długorurkowego. Dzięki temu przy osiągnięciu określonej, zbyt dużej wartości zmętnienia może być włączona pompa, która w celu usunięcia fosforu przetłacza kąpiel przez złożo filtrujące, zawierające tlenek lub wodorotlenek żelaza lub zamiast tego przez wirówkę filtrującą, a po osiągnięciu drugiej wartości granicznej może być ponownie wyłączona. Można też liczbę obrotów wirówki tak wyregulować, aby powstało pole grawitacyjne w którym oddzielałyby się tylko cząstki o dużym ciężarze właściwym, a więc zanieczyszczenia, podczas gdy niemal koloidalne cząstki wytrąconego fosforu pozostawałyby w roztworze.

Gwarantuje to trwałe, optymalne dla zwiększenia twardości powłok stężenie tworzącego się i tak w kąpeli fosforynu. Jednocześnie utrzymuje się pod kontrolą następujący czynnik działający zakłócająco w innych sposobach:

Wiadomo, że przy innych sposobach bezprądowego niklowania jon fosforynowy nagromadza się do określonego stężenia. Ponieważ powyżej tego stężenia działa on zakłócająco, odrzuca się przeważnie całą kąpiel. W niektórych przypadkach próbowano jony te usunąć na drodze uciążliwego wytrącania. Z zastosowania sposobu według wynalazku wynika oczywista korzyść, gdyż żywotność kąpeli znacznie się przedłuża, a jednocześnie stężenie tego składnika utrzymuje się na stałym poziomie.

Przy regeneracji kąpeli o dużej żywotności w sposób ciągły okazało się, że początkowo silny połysk utworzonych twardych warstw niklowych zmniejsza się po dłuższym czasie eksploatacji kąpeli. Próby z różnymi środkami wyblyszczającymi wykazały, że najbardziej odpowiednimi związkami do wytwarzania stałe zwierciadlanych lśniących powłok, obojętnie po jak długiej pracy kąpeli, jak kwas mlekowy.

Wiadomo, że w niektórych kąpielach do bezprądowego niklowania przy wartości pH poniżej 6,0 w celu zwiększenia szybkości osadzania stosuje się kwas mlekowy. W kąpeli według wynalazku kwas mlekowy wywierał wprawdzie również niewielki wpływ na szybkość osadzania, niespodziewanie jednak dawał szczególnie duży efekt gładkości przy wartościach pH powyżej 6,0 przy czym stężenie kwasu mlekowego wynosiło 5–100 g/l.

Jednocześnie, na skutek działania kwasu mlekowego, szczególnie na materiałach żelaznych, zawsze występujące i widoczne w utworzonej warstwie w postaci małych kraterów przywieranie pęcherzyków wodoru uległo silnemu zmniejszeniu, aw połączeniu z fluorowanym środkiem zwilżającym całkowitemu zlikwidowaniu, przy obecności jego w roztworze elektrolitu w ilościach 0,001–1,0 g/l kąpeli.

Całkowicie ciągła praca chemicznego urządzenia do niklowania daje się najlepiej przeprowadzić wtedy, gdy zostaną spełnione określone wymagania dotyczące wykonania urządzenia.

Dotychczas nie było możliwe przeprowadzenie procesu bezprądowego niklowania bez ochłodzenia roztworu elektrolitu, jego regeneracji i sączenia w stanie ochłodzonym jak również następnego ogrzania z powrotem do temperatury reakcji. Ponieważ w przypadku sposobu według wynalazku jest to możliwe, można było do tego celu wynaleźć odpowiednie elementy urządzenia, które by również pod względem aparaturowym spełniły powyższe wymagania.

Przy zmniejszaniu się zawartości środka redukującego oraz niklu na skutek osadzania się niklu na pokrywanych przedmiotach występuje najczęściej niepożądana reakcja uboczna przez tworzenie się drobnokrystalicznych lub pseudokoloidalnych osadów, które w sposób niepożądany z jednej strony osadzają się na niklowanych przedmiotach i powodują dlatego chropowatość po-

wierzchni, z drugiej strony jednak same zostają poniklowane i wskutek swej stosunkowo dużej powierzchni w nadzwyczaj nieekonomiczny sposób zmniejszają zawartość niklu i środka redukującego w kąpeli. Nie brak było prób odsączenia tych osadów, co samo w sobie daje się technicznie łatwo rozwiązać lecz z ekonomicznego punktu widzenia stanowi bardzo kłopotliwą drogę. Sączenie gorącego z konieczności roztworu nie jest możliwe, gdyż placek filtracyjny nadal pozostaje w kontakcie z roztworem i dlatego wskutek pokrywania się powłoką niklową pobiera coraz więcej składników z roztworu i daje tylko korzyść ze względu na chropowatość niklowanych przedmiotów.

Z uwagi na pewne galaretowate składniki występujące w roztworze, które przy odsączaniu ich w ciągu kilku minut zatykają każdy filtr, byłoby konieczne zastosowanie filtrów ze złożem przepłukiwanym zwrotnie, co byłoby bardzo nieekonomiczne, gdyż wskutek tego przedostawałyby się do kąpeli cząstki masy filtracyjnej jako zarodki, oraz bardzo duża powierzchnia pomocniczego środka filtrującego stwarzałaaby szczególnie dużą okazję do osadzania się niklu. Druga droga, polegająca na podwójnym sączeniu na dwóch odrębnych filtrach, jest nadzwyczaj kłopotliwa i nie nadaje się do zastosowania w ruchu ciągłym.

Zmuszało to dotychczas do uprzedniego ochłodzenia sączonego roztworu, dotąd aż jego reaktywność obniżyła się do znośnego minimum, następnie sączenie, wreszcie do ponownego podgrzania roztworu.

Niespodziewanie stwierdzono, że trudności te nie występują przy oddzielaniu osadu z roztworu za pomocą wirówki, w której gradient ciężkości wynosi co najmniej 1000 g.

Okazało się, że nie potrzeba do tego celu pompy zwiększającej ciśnienie, która również ulegałaby poniklowaniu, gdyż wirówki pracują bezciśnieniowo; części metalowe wirówki, obojętnie z jakiego materiału, przy dużych jej obrotach nawet przy zetknięciu się z gorącym roztworem elektrolitu nie ulegają poniklowaniu, a dzięki temu nie usuwają z kąpeli w sposób niepożądany niklu i środka redukującego; ewentualnie osady powstałe podczas pracy kąpeli dają się usunąć za pomocą rozpuszczalnika, to znaczy, że można nim oczyścić wirówki.

Wiadomo, że wszystkie tworzywa znajdujące się w chemicznym roztworze do niklowania w temperaturze reakcji po krótszym lub dłuższym czasie ulegają poniklowaniu. Dlatego też w procesie tym najtrudniejszy zasadniczy problem stanowi dobór odpowiedniego materiału na zbiorniki i części urządzeń. Po wypróbowaniu wszystkich będących do dyspozycji tworzyw okazało się nieoczekiwanie, że w roztworze elektrolitu według wynalazku materiał o składzie: Cr — 10–33%, Ni: 50–75%, Mo: 10–18%, Fe — reszta, wykazuje potencjał pasywacji, który nawet pod działaniem katodowych prądów aktywujących rzędu 10^{-2} A/cm² nie ulega trwałemu aktywowaniu i samorzutnie przechodzi ponownie w stan pasywności. Dzięki temu wszystkie części urządzenia można wykonać z tworzywa metalicznego, uzyskując znaczne ko-

rzyści. Korzyści te stanowi bardzo łatwe oczyszczanie części urządzenia w kwasie azotowym, podczas gdy np. tworzywa sztuczne ulegają przezeń trwałemu zaatakowaniu i bardzo korzystny współczynnik przewodzenia ciepła, który ułatwia przenoszenie ciepła w tym procesie przy podgrzewaniu.

Znaleziono również dalszą możliwość stosowania metalowych części urządzenia. Ponieważ także stale szlachetne o różnym składzie w sposobie według wynalazku ulegają aktywacji i poniklowaniu, jednakże są znacznie tańsze niż materiał wyżej wymieniony, należy w przypadku ich stosowania, w celu uniknięcia poniklowania, zapobiec ich aktywowaniu się.

Wiadomo, że można to osiągnąć przez obciążenie prądem anodowym o natężeniu od $2 \cdot 10^{-4}$ A/cm². Nieznany, lecz o wiele prostszy i bardziej ekonomiczny sposób polega na tym, że potencjał za pomocą krótkotrwałego, sterowanego układem tyrystorowym prądu impulsowego o dużym natężeniu odtwarza się stale w momencie, gdy na skutek procesu aktywacji po dłuższym czasie zaczyna on zanikać. Potrzebne do tego nakłady są bardzo niewielkie.

Poniższe przykłady objaśniają sposób według wynalazku.

Przykład I: W kąpeli zawierającej: 15 g/l NiCO₃, 20 ml/l 40% HF, 25 g/l NaH₂PO₄·H₂O, 15 g/l cytrynianu trójsodowego i 40 ml/l 25% NH₄OH niklowano przy pH 8,5 i w temperaturze 80°C próbki stopu magnezu. Szybkość osadzania wynosiła 30 mikronów na godzinę, twardość wytworzonych warstw 990 kg/mm² oznaczana metodą mikro według Vickersa.

Przykład II: W kąpeli zawierającej 10 g/l NiCO₃, 20 ml/l 40% HF, 20 g/l NaH₂PO₄·H₂O, 30 g/l NaH₂PO₄·H₂O, 40 g/l kwasu mlekowego i 30 ml/l 25% NH₄OH niklowano przy pH 7,5 i w temperaturze 90°C próbki stali chromowo-niklowej 18/8. Szybkość osadzania wynosiła 35 mikronów na godzinę, twardość wytworzonych warstw 1050 kg/mm² oznaczona metodą mikro według Vickersa.

Przykład III. W kąpeli zawierającej 20 g/l NiF₂·4H₂O, 40 g/l krystalicznego boraksu, 20 g/l NaH₂PO₄·H₂O i NH₄OH do pH 8,0 niklowano w temperaturze 30°C próbkę tworzywa Delrin, której nadano właściwości przewodzące za pomocą PdCl₂. Szybkość osadzania wynosiła 10 mikronów na godzinę, twardość warstwy 980 kg/mm² oznaczona metodą mikro według Vickersa, przy dobrej przyczepności warstwy.

Przykład IV. W kąpeli zawierającej: 20 g/l Ni₃(PO₄)₂·7H₂O, 20 g/l Na₂P₄O₇, 5 g/l NaF, 40 g/l NaH₂PO₄·H₂O i NH₃ do pH 9 niklowano w temperaturze około 70°C próbki stopu Al Zn Mg. Szybkość osadzania wynosiła 20 mikronów na godzinę, twardość wytworzonych warstw 900 kg/mm² oznaczana metodą mikro według Vickersa przy obciążeniu 50 g.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób bezprądowego wytwarzania powłok niklowych na materiałach metalicznych i półmetalicznych, zwłaszcza z tytanu, stali szlachetnej

oraz magnezu i jego stopów, w kąpeli składającej się z roztworu wodnego, zawierającego jony niklu, podfosforynowe, oraz jony związku kompleksotwórczego, **znamienny tym**, że stosuje się kąpiel, która oprócz anionów powierzchniowo czynnych zawiera wodorotlenek amonowy w takim stężeniu, aby wartość pH roztworu wynosiła powyżej 7, korzystnie 7—8,5.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kąpiel, która jako aniony powierzchniowo czynne zawiera jodki, bromki, borany, fosforany i/lub polifosforany, korzystnie fluorki.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się kąpiel, która zawiera również inne środki redukujące o potencjale redukcyjno-
5 oksydacyjnym, w odniesieniu do każdorazowego stężenia jednego lub więcej środków redukujących, wynoszącym 3,1—0,200 V, sprzężone z wymienionymi składnikami bez wywołania rozkładu kąpeli.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że przeprowadzi się go w temperaturze od temperatury pokojowej do temperatury wrzenia.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się temperaturę 70—85°C.

6. Sposób według zastrz. 4 i 5, **znamienny tym**, że roztwór regenerujący dodaje się bezpośrednią
25 do wanny galwanizerskiej.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że roztwór regenerujący dodaje się do wanny galwanizerskiej w temperaturze pracy kąpeli.

8. Sposób według zastrz. 4—7, **znamienny tym**, że niklowane przedmioty utrzymuje się w ruchu wobec kąpeli niklującej.

9. Sposób według zastrz. 4—8, **znamienny tym**, że stężenie podfosforynu sodowego utrzymuje się w granicach 10—150 g/l.

10. Sposób według zastrz. 4—9, **znamienny tym**, że w celu usunięcia produktów rozkładu podfosforynów, to znaczy jonów fosforynowych, stosuje się tlenek lub wodorotlenek żelaza lub tym podobne związki.

11. Sposób według zastrz. 4—10, **znamienny tym**, że do regeneracji kąpeli stosuje się sól niklu nie-
45 zawierającą żadnych anionów obcych w stosunku do roztworu i rozpuszcza się ją w stężonych, wodnych roztworach wodorotlenku amonowego o stężeniu powyżej 20%.

12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że przeprowadza się w dalszym ciągu na nowo rozruch kąpeli do bezprądowego wytwarzania powłok niklowych.

13. Sposób według zastrz. 11—12, **znamienny tym**, że roztwór soli niklu dozuje się w celu regeneracji kąpeli razem z rozpuszczonymi w nim
55 środkami redukującymi.

14. Sposób według zastrz. 1—13, **znamienny tym**, że sól metalu ciężkiego w szczególności sól ołowiu, dodawana w celu stabilizacji kąpeli i zapobieżenia tworzeniu się w niej zarodków utrzymuje się w sposób ciągły w stałym stężeniu w granicach 1—30 ppm za pomocą analitycznego urządzenia sterującego lub przez utrzymywanie w kąpeli osadu trudnorozpuszczalnego związku jonów metalu ciężkiego, których stopień rozpusz-

czalności w roztworze elektrolitu mieści się w tych granicach.

15. Sposób według zastrz. 1—14, **znamienny tym**, że automatyczny nadzór i sterowanie stężenia elektrolitu oraz dodawanie roztworu regenerującego przeprowadza się za pomocą wbudowanych w obieg kąpeli urządzeń analizujących, które sterują urządzeniami regulującymi, np. za pomocą kolorymetru przepływowego lub spektrofotometru do oznaczania absorpcji atomowej.

16. Sposób według zastrz. 1—15, **znamienny tym**, że stężenie fosforynu utrzymuje się na stałym poziomie przez ciągły fotometryczny pomiar zmętnienia za pomocą nefelometru przepływowego, który steruje pompą przetłaczającą kąpiel przez masę filtrującą, zawierającą tlenek lub wodorotlenek żelaza, lub wirówkę.

17. Sposób według zastrz. 1—16, **znamienny tym**, że stosuje się kąpiel, która przy wartości pH w granicach 6,0—12,0 jako środek wybielający zawiera kwas mlekowy w stężeniu 5—100 g/l.

18. Sposób według zastrz. 1—17, **znamienny tym**,

że stosuje się kąpiel zawierającą dodatkowo fluorowany środek zwilżający w stężeniu 0,001—1,0 g/l w celu usunięcia pęcherzyków wodoru i zapobieżenia powodowaniu przez nie tworzenia się por w warstwie niklu.

19. Sposób według zastrz. 1—18, **znamienny tym**, że usuwanie substancji stałych z kąpeli przeprowadza się przez odwirowanie za pomocą jednej lub kilku wirówek o polu ciężkości powyżej 100 g.

20. Sposób według zastrz. 1—19, **znamienny tym**, że przeprowadza się go w urządzeniu, w którym wszystkie stykające się z roztworem elektrolitu części wykonane są z materiału o składzie: 10—33% Cr, 50—75% Ni, 10—18% Mo, reszta Fe.

21. Sposób według zastrz. 1—19, **znamienny tym**, że inne metaliczne tworzywa chroni się przed poniklowaniem przez obciążenie ich sterowanym tyrystorowo prądem impulsownym od $2 \cdot 10^{-4}$ A/cm², który włącza się tylko w przypadku aktywacji, wskutek czego doprowadza się je z powrotem do potencjału pasywacji.