



SUOMI-FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGKNINGSSKRIFT** 63263

C (45) Patentti myönnetty 10 05 1983
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 25 D 3/06

(21) Patentihakemus — Patentansökan 793514
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 09.11.79
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag 09.11.79
(41) Tullut julkaisuksi — Blivit offentlig 12.05.80
(44) Nähtävölkäpönen ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 31.01.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 11.11.78
18.09.79 Englanti-England(GB) 44177/78,
7932300

- (71) International Business Machines Corporation, Armonk, N.Y. 10504, USA(US)
- (72) Donald John Barclay, Winchester, Hampshire, James Michael Linford Vigar, Winchester, Hampshire, Englanti-England(GB)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Sähköpleteerausliuos, joka sisältää kolmiarvoista kromia pienessä pitoisuudessa - Elektropläderingslösning innehållande trivalent krom i låg koncentration

Keksinnön kohteena on kromisähköpleteerausliuos, jossa kromilähteenä on kromi(III)-tiosyanaattikompleksin vesiliuos.

On ollut tavallista suorittaa kromi-pleteeraus lähtien vesipitoisista kromihappokylvyistä, jotka on valmistettu kromioksidista (CrO_3) ja rikkihaposta. Tällaisille kylvyille, joissa kromi on kuusiarvoisessa muodossa, on ominaista alhainen virtatulos. Kromihappokaasut, jotka poistuvat vedyn kehittymisen tuloksena, muodostavat lisäksi huomattavan terveystvaaran. Lisäksi on kromipitoisuus tällaisissa kylvyissä äärimmäisen suuri, mikä aiheuttaa jätte- tai talteenotto-ongelmia kromiyhdisteiden ns. "poisvetämisen" johdosta huuhtelusäiliöissä, joita käytetään pleteerauskylvyn jälkeen.

Kuusiarvoisella kromilla suoritettavaan pleteeraukseen liittyvien useiden haittojen voittamiseksi on ehdotettu pleteerausta kromilla kolmiarvoisessa muodossa. Eräessä tällainen menetelmä kromi-pleteeraukseksi lähtien kromi(III)-tiosyanaattikompleksin

vesiliuoksesta kuvataan GB-patentissa 1 431 639. Eräässä toisessa kromiplateerausliuoksessa ja menetelmässä, jossa myös käytetään kromi(III)-tiosyanaattikompleksin vesiliuosta, on kuitenkin puskuriaine yksi kromikompleksin ligandeista. Puskuriaine on aminohappo, (esim. glysiini, asparagiinihappo), peptidi, formiaatti, asetaatti tai hypofosfiitti.

Näistä kolmiarvoista kromia käyttävistä plateerausmenetelmistä ei poistu kromihappohöyryjä. Niillä on suuri vaikutusaste, laaja plateerausalue ja hyvä peittokyky. Kylpyyn tarvitaan paljon pienempi määrä kromia kuin menetelmissä kuusiarvoista kromia käyttäen, mikä vähentää talteenotto-ongelmia. Kromipitoisuudet ovat 0,03-0,5 moolia.

Vaikka edellä mainitun GB-patentin mukaisilla kolmiarvoista kromia käyttävillä plateerausmenetelmillä voitetaan kaikki suurimmat haitat, jotka liittyvät plateeraukseen kuusiarvoisella kromilla, on kerrostetulla kromilla yleensä jonkunverran tummempi ulkonäkö. Vaikka tämä väri onkin täysin hyväksyttävä tai sitä voidaan jopa pitää parempana moniin käyttötarkoituksiin, lienee edullista koristustarkoituksissa voida plateerata vaaleamman väristä kromia kolmiarvoista kromia käyttävällä prosessilla.

Koristamistarkoitusten lisäksi käytetään kromiplateerausta myös sellaisiin käytännön tarkoituksiin, joissa väri on epäoleellinen. Kovuutensa, vähäisen kitkansa ja syöpymiskestävyytensä ansiosta sitä käytetään esim. kulutuksen kestävässä päällysteen aikaansaamiseksi liukuvan koneenosan pinnalle tai tällaisen päällysteen aikaansaamiseksi ruuveille tai muttereille. Tällaisissa sovellutuksissa on yleensä tarpeen, että plateeratun kromin paksuus on selvästi paljon suurempi kuin koristelun yhteydessä. Normaalisti on koristekromin paksuus alle 1 mikronia, kun taas "käytännön" kromin paksuuden pitää olla suruusluokaltaan kymmeniä mikroneja. Tällaisia paksuuksia on tähän asti pystytty saamaan aikaan yksinomaan kuusiarvoisella kromilla plateeraamalla. Yrityksistä plateerata paksua kromia (yli 5 mikronia) kolmiarvoisilla kylvyillä, esimerkiksi GB-patentin 1 431 639 mukaisesti, on ollut seurauksena karkeita, himmeitä kerrostumia, joiden kiinnittyminen on huono.

Siten liittyy aikaisemman tekniikan mukaisista tiosyanaattikylvyistä saatuun kolmiarvoiseen kromiin kaksi ongelmaa, nimittäin väri koristelusovellutuksissa ja paksuus käytännön sovellutuksissa.

Tämän keksinnön perustana on se odottamaton havainto, että kromi(III)-tiosyanaattikylvyt, joiden kromipitoisuus on paljon yleisesti hyväksytyn tason alapuolella hyötysuhdetta ja kylvyn pysyvyyttä varten, eivät anna ainoastaan huomattavasti vaaleamman väristä kerrostumaa, vaan myös kerrostuman, joka tekee mahdolliseksi jälkeentulevan sileiden koossapysyvien paksujen kerrosten kerrostamisen kylvystä, jonka pitoisuus on suurempi.

Keksinnölle on tunnusomaista, että kromilähteenä on kromi(III)-tiosyanaattikompleksin tasapainoitettu vesiliuos, jolloin kromipitoisuus on alle 0,03 mol, jolloin saadaan aikaan kerrostuma, jonka väri on pääasiallisesti yhtä vaalea tai vaaleampi kuin höyrystetyllä kromikerrostumalla.

Keksinnön mukaisesti saadaan aikaan myös kromi-sähköpleteerausliuos, jossa kromilähteen muodostaa kromi(III)-tiosyanaattikompleksin tasapainoitettu vesiliuos, jossa kromipitoisuus on pienempi tai yhtä suuri kuin 0,02 mol.

Edullinen suhde kromi- ja tiosyanaatti-moolipitoisuuksien välillä on 1:2 - 1:4.

Vielä eräs hyvä ominaisuus on, että liuos sisältää aminohapon puskuriaineena. Edullinen aminohappo on asparagiinihappo, jonka moolipitoisuus on 1,25 x kromin moolipitoisuus.

Keksinnön mukaista pleteerausliuosta voidaan käyttää kromi-pleteerausmenetelmässä, joka käsittää vaiheen, jossa sähköisen pleteerausvirran annetaan kulkea anodin ja katodin välillä tällaisessa pleteerausliuoksessa. Edullinen lämpötila-alue vaalean värin aikaansaamiseksi on välillä 40-60°C. Vaaleita väriä varten on edullista, että virrantiehyys on suurempi kuin 50 mA/cm².

Käytännön sovellutuksissa on kromia pleteerattu keksinnön mukaisesti lähtien kromi-tiosyanaatti-aminohappokompleksien liuoksista, joissa kompleksien pitoisuus on hyvin pieni. Tällöin on aminohappoina käytetty asparagiinihappoa ja glysiiniä. Kiiltäviä, valkoisia koossapysyviä kerrostumia on saatu liuoksista, joiden kromipitoisuus on enintään 0,02 mol. Näillä kerrostumilla on huomattavasti

vaaleampi väri kuin kerrostumilla saman kompleksin 0,1 moolisista liuoksista. Silmälle on kerrostumien väri ainakin yhtä vaalea kuin höyrystetyn kromikerrostuman väri. Tämä subjektiivinen vaikutelma vahvistetaan heijastusmittauksin, jotka osoittavat, että kerrostumat kylvyistä, joiden kromipitoisuudet olivat 0,02 mooliin asti, olivat yleensä yhtä heijastavia tai heijastavampia kuin höyrystetty kromi, mutta vähemmän heijastavia kuin sähköpleteroitu kuusiarvoinen kromi.

Kerrostuman värin on havaittu tietyssä määrin riippuvan muista tekijöistä kromipitoisuuden lisäksi. Lähemmin määriteltynä tulee kerrostuma vaaleammaksi mitä pienempi tiosityanaatti/kromisuhde on. Lisäksi on käynyt ilmi, että kerrostuman väri tulee vaaleammaksi liuoslämpötilan kasvaessa, jolloin 40-60°C antavat vaaleimmat kerrostumat ilman että niihin liittyy muita epäedullisia vaikutuksia. Myös virrantiheyden lisääntyminen on osoitettu vaalentavan kerrostumaa.

Tietyt kokeet ovat osoittaneet, että kerrostumat 0,03 M kylvystä tulevat oleellisesti tummemmiksi kuin höyrystetty kromi mutta kuitenkin vaaleammiksi kuin kolmiarvoiset kerrostumat kylvyistä, joiden pitoisuus on suurempi. Ei ole mahdollista antaa tarkkaa kvantitatiivista rajaa kromipitoisuuden 0,02 M ja 0,03 M välille, joilla vaaleita kerrostumia voidaan aikaansaada, mikä, kuten edellä esitettiin, johtuu siitä, että väriin tietyssä määrin vaikuttavat liuoksen loppuosan koostumus sekä prosessiolosuhteet. Yksittäiset kokeet ja puhtaasti näköhavainnot osoittavat kuitenkin, että optimoimalla muuttuja tarkasti voidaan kolmiarvoisen kromin liuoksista, joiden pitoisuus on 0,03 M:n läheisyydessä, aikaansaada heijastuvuus tai väri, joka suurinpiirtein vastaa höyrystetyn kromin vastaavia ominaisuuksia.

Messinkinäytteitä ja höyrystettyjä kuparinäytteitä lasilla on pleteroitu liuoksista, joilla on pieni kromipitoisuus, ja tummempi kerrostuma, joka on saatu kylvystä, jonka kolmiarvoisen kromin pitoisuus on suurempi, on myös päällepleteroitu vähäpitoisista liuoksista. Viimemainitussa tapauksessa optimoitiin primääri kylpy virtatuloksen ja pysyvyyden suhteen pidempänä ajanjaksona värin suhteen optimoimisen asemasta. Vaalean värin suhteen optimoitu kylpy olisi jonkinverran tehoton ja hidas ja tarvitsisi tiheitä tarkkoja täydennystäyttöjä, jos sitä käytettäisiin sellaisten kromipaksuuksien pleterointiin, joita normaalisti markkinoilla

vaaditaan. Päällepleteroidun päällysteen vaaleamman värin lisäksi on havaittu, että päällepleteroiduilla näytteillä on suurempi kestävyys syöpymistä vastaan kuin näytteillä, joita ei ole päällepleteroitu.

Prosessiolosuhteita on vaihdeltu voimakkaasti ja jatkuvasti on saavutettu hyvä pleterointitulos. Tällöin on käytetty kylpyjä lämpötilaväliltä 20-70°C ja virran tiheyksiä väliltä 20-800 mA/cm² Hull-kennossa.

Niiden parametrien, jotka vaikuttavat hyötysuhteeseen kylvyssä, jolla on pieni kromipitoisuus, tutkimukset osoittavat, että sekä virrantiheydellä että liuoksen pH-arvolla on merkitystä. Optimaalinen virrantiheys on 30-40 mA/cm² mitä hyötysuhteeseen tulee, vaikkakin yli 50 mA/cm²:n virrantiheys antaa vielä vaaleamman värin. pH-alue väliltä 3,8-4,5 antaa normaalisti suurimman hyötysuhteen, vaikkakin jokainen pH-arvo väliltä 2-5 on hyväksyttävä eikä havaittavasti vaikuta väriin.

Kromia on myös pleteroitu keksinnön mukaisesti ensimmäisenä vaiheena menetelmässä paksujen (yli 5 mikronin) päällysteiden pleteroimiseksi käytännön sovellutuksia varten, joissa väri ei ole niin tärkeä kuin pintaominaisuudet, esim. sileys, kovuus ja koossapysyvyys. Tällaisilla paksuilla päällysteillä, joita lukuisissa tapauksissa on pleteroitu kylvystä, jossa on korkeampi kromipitoisuus, on osoittautunut olevan parantuneita ominaisuuksia, kun ohut aloituskerros kerrostetaan tämän keksinnön mukaisesta liuoksesta ja sen mukaisella menetelmällä. Vaikka - kuten edellä mainittiin - teoreettisesti voitaisiin pleteroida hyvät pintaominaisuudet omaava paksu päällyste kylvystä, jonka pitoisuus on pieni, tulisi todellisesta ajasta hyvin pitkä ja hyötysuhteesta hyvin alhainen.

Kerrostuman, joka on saatu liuoksista, joilla on keksinnön mukainen pieni kromipitoisuus, mittaukset osoittavat yllättäen, että kromi ei pääasiallisesti kemiallisesti ole sidottu joihinkin muihin sen kanssa yhdessä kerrostettuihin alkuaineisiin, kun taas kerrostumat, jotka on saatu suuren kromipitoisuuden omaavista liuoksista, sisältävät huomattavan määrän kromia, joka on kemiallisesti sidottu happeen ja rikkiin. Oletetaan, että koska ohut aloituskerros on hyvin puhdas ja tasa-aineinen, se voi toimia kylvökerroksena jälkeentulevia kerrostumia varten liuoksesta, jonka

pitoisuus on suurempi, ja rajoittaa syntyvän hybridikerrostuman rakeisuutta. Koko paksu kalvo on siten koossapysyvämpi ja vähemmän hauras kuin samanpaksuinen kalvo, joka on kerrostettu pelkästään suuremman pitoisuuden omaavasta kylvystä. Kromin, joka kerrostettiin liuoksista, joilla on keksinnön mukainen pieni pitoisuus, vaalean värin oletetaan myös kuuluvan yhteen kemiallisesti sitomattoman kromin esiintymisen kanssa.

Keksinnön, joka määritellään seuraavissa patenttivaatimuksissa, edellä mainitut ja muut tavoitteet, ominaisuudet ja edut käyvät ilmi seuraavasta yksityiskohtaisemmasta kuvauksesta viitaten seuraaviin esimerkkeihin ja vertaileviin esimerkkeihin.

Vertailuesimerkki I

Tämä on esimerkki kolmiarvoisen kromin kylvystä, joka on optimoitu hyötysuhteen ja kestoiän suhteen pikemminkin kuin värin suhteen. Tämä ei ole esimerkki keksinnöstä sellaisenaan, mutta sitä voidaan käyttää ensimmäisen vaiheen suorittamiseen keksinnön erään suoritustavan mukaisessa prosessissa.

Kromiopleterointiliuos valmistettiin seuraavalla tavalla:

a) 60 g boorihappoa (H_3BO_3) lisättiin 750 ml:aan deionoitua vettä, jota senjälkeen kuumennettiin ja sekoitettiin boorihapon liuottamiseksi.

b) 33,12 g kromisulfaattia ($Cr_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$) ja 32,43 g natriumtiosyanaattia ($NaNCS$) lisättiin liuokseen, jota senjälkeen kuumennettiin ja sekoitettiin n. $70^\circ C$:ssa n. 30 minuuttia.

c) Liuokseen lisättiin 16,625 g DL asparagiinihappoa ($NH_2CH_2CH(COOH)_2$) ja sitä kuumennettiin ja sekoitettiin senjälkeen n. $75^\circ C$:ssa n. 30 tuntia. Tänä aikana säädettiin pH-arvo 1,5:stä 3,0:aan hyvin hitaasti 10 paino-%:sella natriumhydroksidiliuoksella. Heti kun pH-arvo 3,0 saavutettiin, säilytettiin tämä arvo koko tasoitusjakson ajan.

d) Liuokseen lisättiin riittävästi natriumkloridia niin, että pitoisuudeksi tulisi n. 1 M, ja lisättiin myös 0,1 g FC98-kostutusainetta. Liuosta kuumennettiin ja sekoitettiin vielä 30 minuuttia.

e) Liuoksen pH-arvo säädettiin jälleen 3,0:aan natriumhydroksidiliuoksella.

63263

f) Liuosmäärä täydennettiin 1 l:ksi deionoidulla vedellä, jonka pH-arvo oli säädetty 3,0:aan 10 tilav.-%:sella kloorivetyhapolla.

Liuoksen lopullinen koostumus voidaan ilmaista seuraavalla tavalla:

0,1M kromisulfaattia - $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
 0,4M natriumtiosyanaatti - NaNCS
 0,125M asparagiinihappo - $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$
 60 g/l boorihappoa - H_3BO_3
 60 g/l natriumkloridia - NaCl
 0,1 g/l kostutusainetta.

Tasointiprosessin tuloksena oletetaan kromimassan lopullisessa liuoksessa olevan kromi/tiosyanaatti/asparagiini-kompleksin muodossa.

Sähköpleterointikylyä, joka sisälsi edellä mainittua sähköpleterointiliuosta, jonka pH-arvo oli n. 2,1 ja lämpötila 25°C , käytettiin kromin pleterointiksi nikkeli-pleteroidulla messinkilevyille, joka oli järjestetty katodiksi Hull-kennoon. Virrantiheys oli 50 mA/cm^2 ja virta kytkettiin 2 minuutiksi. Muodostui suhteellisen tumma n. 0,35 mikronin paksuinen kerrostuma.

Esimerkki I

Tämä esimerkki kuvaa keksinnön mukaista sähköpleterointiliuosta, jota valmistetaan seuraavalla tavalla:

Valmistettiin liuos täsmälleen samalla tavalla kuin vertailuesimerkissä I kuvattiin, sillä poikkeuksella, että käytettiin vain puolet natriumtiosyanaatin määrästä, mikä antoi natriumtiosyanaatti-pitoisuudeksi 0,2M. 30 ml tätä liuosta täydennettiin 1 l:ksi liuoksella, joka sisälsi 60 g boorihappoa ja 60 g natriumkloridia/l.

Lopullisen sähköpleterointiliuoksen koostumus oli pääasiallisesti seuraava:

0,003M kromisulfaatti
 0,006M natriumtiosyanaatti
 0,00375M asparagiinihappo
 60 g/l boorihappoa
 60 g/l natriumkloridia.

Levy, joka oli pleteroitu kromilla esimerkin I kuvauksen mukaisesti, siirrettiin huuhtelematta toiseen Hull-kennoon, joka sisälsi tämän esimerkin mukaisen pleterointiliuoksen. Kromipitoi-

suuden lisäystä, joka johtui ensimmäisestä liuoksesta poisotetusta kromista, ei tarkasti määritetty, mutta sen ei arveltu nostaneen pitoisuutta enemmällä kuin 0,001M:lla. Pleterointivirran annettiin kulkea kennon läpi 2 minuutin ajan. Levyn järjestelyn johdosta kennossa levittäytyivät virrantiheydet 20:stä n. 150:een mA/cm² levyille. Kylvyn lämpötila oli 25°C. Muodostui kiiltävä, valkoinen, koossapysyvä kerros, joka peitti esimerkin I kylvystä saadun kerrostuman. Päällepleteroidun kerrostuman paksuudeksi arvioitiin muutama sata Ångströmiä.

Esimerkki II

Koelevy pleteroitiin vertailuesimerkissä I kuvatulla tavalla. Levy siirrettiin huuhtelematta toiseen esimerkin I mukaiseen liuokseen ja upotettiin siihen osittain. Levyn upotetulle osalle pleteroitiin ohut kromikerros esimerkissä I kuvatulla tavalla. Päällepleteroitu kerros peitti alunperin pleteroidun kerroksen ja sillä oli selvästi vaaleampi väri kuin alunperin pleteroidun kerroksen sillä osalla, jota ei oltu päällepleteroitu.

Täplämittarilla tehtiin heijastuneen ympäristövalon voimakkuuden mittauksia päällepleteroidun (vaalean) pinnan alueelta ja levyn yksinkertaisesti pleteroidulta (tummalta) alueelta. Samalla tavalla mitattiin myös valoa, joka oli heijastettu osittain heijastavasta höyryytetystä kromireflektorista, osittain valkoisesta, epäsuorasta reflektorista. Näitä mittauksia käytettiin standardeina. Verrattaessa mitattua valon voimakkuutta reflektoreilta ja koelevyn vaaleilta ja tummilta alueilta kävi ilmi, että heijastuskerroinsuhde vaaleiden ja tummien alueiden välillä koelevyllä oli 2,26:1.

Esimerkki III

Valmistettiin joukko kromi-pleterointiliuoksia esimerkin I mukaisesti sillä poikkeuksella, että jokaisella liuoksella oli eri kromipitoisuutensa. Kaikissa yksittäistapauksissa oli kromi/tiosyanaatti/asparagiinihappo-moolisuhde 1/4/1,25.

Kromia pleteroitiin alustalle, jonka muodosti lasille höyrytetty kuparikerros, virrantiheyden ollessa 50 mA/cm². Liuoksen lämpötila pleteroinnin aikana on välillä 40 ± 5°C. Pleteroitujen näytteiden prosentuaalisen heijastuvuuden mittauksia suoritet-

63263

tiin eri aallonpituuksilla. Standardina käytettiin magnesiumfluoridilla silattua aluminoitua lasipeiliä. Seuraavassa taulukossa on esitetty tulokset prosentuaalisesta heijastuvuudesta.

<u>Cr Pitoisuus</u>	<u>550nm</u>	<u>800nm</u>	<u>350nm</u>	<u>725nm</u>
0,001M	62,2	77,7	62,2	71,1
0,003M	66,2	77,7	65	70,8
0,005M	64	75,7	61,8	68,3
0,010M	62,1	73,7	58,8	66,7
0,015M	60	71,6	56,6	64,8
0,020M	56,6	68,5	51,2	61,9

Vertailua varten esitetään vielä toinen taulukko, jossa on samalla tavalla saatuja prosentuaalisen heijastuvuuden lukuarvoja näytteille, jotka on pleteroitettu kolmiarvoisella kromilla, jonka pitoisuus on suurempi, kuusiarvoisella kromilla pleteroidulle näytteelle ja höyrystetyn kromin näytteelle.

<u>Koe</u>	<u>5500nm</u>	<u>800nm</u>	<u>350nm</u>	<u>725nm</u>
kolmiarvoinen (0,03M)	35,7	44,3	30,1	39,9
kolmiarvoinen (0,04M9)	23,1	32,2	16,3	28,2
kuusiarvoinen	73,7	80,9	82,5	
höyrystetty	57,7	63,3	61,1	

Kuusiarvoisen kromin näytteitä oli kaupallisesti saatavissa ja olivat erilaisilla alustoilla, mikä on voinut vaikuttaa heijastuvuuden mittauksiin. Suhteellisesti voimakkaampi lyhytaallonpituuskomponentti (sininen) voitiin havaita. Höyrystetyt näytteet valmistettiin höyrystämällä kupari/lasi-alustoille, jotka olivat samanlaiset kuin pleterointia varten käytetyt alustat.

Tästä käy ilmi, että kolmiarvoisen kromin heijastuvuus on itseasiassa yhtä hyvä tai parempi kuin höyrystetyllä kromilla ylöspäin aina n. 0,02M:n pitoisuuteen asti. 0,03M:sta ylöspäin on pleteroitujen näytteiden heijastuvuus selvästi huonompi kuin höyrystetyllä kromilla tämän esimerkin pleterointiolosuhteissa. Muut yksittäiset kokeet ja puhtaasti visuaaliset värihavainnot viittaavat siihen, että muut liuoskomponentit, esim. tiosyanaatti, ja muut prosessiolosuhteet, esim. lämpötila ja virrantiheys, tarkasti optimoimalla todennäköisesti voitaisiin aikaansaada heijastavuus, joka vastaisi höyrystetyn kromin heijastuvuutta, kolmi-

arvoisen kromin liuoksista, joiden pitoisuus on lähellä 0,03M. Mitään tarkkaa rajaa ei kuitenkaan voida antaa.

Esimerkki IV

Eräässä toisessa koesarjassa valmistettiin joukko keksinnön mukaisia kromi-pleterointiliuoksia esimerkissä I annetulla tavalla, joiden kromipitoisuus oli n. 0,003M ja tiosyanaattipitoisuudet väliltä 0,020-0,160M. Kaikissa tapauksissa oli asparagiinihapon pitoisuus 0,00375M.

Kromikerrostumia pleteroititiin jokaisesta näistä liuoksista samoissa olosuhteissa kuin esimerkissä III. Jokaisella pleteroidulla näytteellä suoritettiin prosentuaalisen heijastuvuuden mittaukset ja tulokset olivat seuraavat:

<u>NCS-pitoisuus</u>	<u>550nm</u>	<u>800nm</u>	<u>350nm</u>	<u>725nm</u>
0,020	62,2	74,3	57	67,3
0,040	56,3	69,8	46,4	62,8
0,080	53,1	64,9	48,1	58,3
0,100	52,8	64,4	48,5	57,8
0,120 46,3	56,9	42,6	50,9	

Edellä esitetystä käy ilmi, että tiosyanaatti-ylimäärä vähentää prosentuaalista heijastuvuutta, mutta että tämä tapahtuu asteittain. Silloinkin kun tiosyanaatin moolipitoisuus on 50 kertaa kromin moolipitoisuus, on prosentuaalinen heijastuvuus jatkuvasti parempi kuin vertailevasta 0,03M-liuoksesta esimerkissä III.

Esimerkki V

Vielä eräässä koesarjassa valmistettiin joukko pitoisuudeltaan erilaisia kromi-pleterointiliuoksia esimerkissä I esitetyllä tavalla. Kromi/tiosyanaatti/asparagiinihappo-moolisuhde oli 1:4:1,25. Jokaisen liuoksen pH-arvo säädettiin 3,0:aan ja joukko näytteitä pleteroititiin jokaisessa liuoksesta eri virrantiheyksillä. Kylvyn lämpötila oli kaikissa tapauksissa 45°C. Tulokset olivat seuraavat:

63263

<u>Cr-pitoisuus</u>	<u>Virran tiheys mA/cm²</u>	<u>Hyötysuhde-%</u>
0,003M	20	1
	30	3
	40	3,5
	80	1,5
	120	1,5
	180	1
0,007M	20	7
	30	7
	40	9
	80	4
	120	3
	180	2,3
0,022M	20	15
	30	22
	40	23
	80	11,6
	120	9
	180	5,6
0,030M	20	1
	30	10
	40	25,6
	80	12
	120	10,7
	180	6,6

Nämä tulokset osoittavat, että optimaalinen virrantiheys pleterointitulosta varten on välillä 30-40 mA/cm². Näköhavainnot osoittavat kuitenkin, että yli 50 mA/cm²:n virrantiheydet antoivat kirkkaimmat värit.

Esimerkki VI

Vielä eräässä koesarjassa valmistettiin kaksi kromi-pleterointiliuosta, joiden pitoisuudet olivat 0,003M ja 0,012M, esimerkissä I esitetyllä tavalla. Kromi/tiosyanaatti/asparagiinihappo-moolisuhde oli 1:4:1,25.

Kummankin liuoksen näytteet säädettiin eri pH-arvoihin lisäämällä happoja tai emäksiä ja pH-muutoksen vaikutusta tutkittiin pleteroimalla kromikerrostumia. Lämpötila pidettiin kaikissa tapauksissa 45°C:ssa ja pleterointivirrantiheys oli 40 mA/cm². Tulokset olivat seuraavat:

63263

<u>Cr-pitoisuus</u>	<u>pH-arvo</u>	<u>Hyötysuhde-%</u>
	2,0	3,0
3mM	3,0	2,5
	3,8	3,6
	4,5	3,0
	2,0	5,2
12mM	3,0	5,9
	3,8	6,4
	4,5	7,6

Tulokset eivät olleet täysin johdonmukaisia, mutta osoittavat yleisesti, että pH-arvo väliltä 3,8-4,5 antaa suurimman saannon. Mitään selvää vaikutusta väriin ei voitu havaita.

Vertailuesimerkki II

Valmistettiin liuos vertailuesimerkin I mukaisesti (ts. kromipitoisuudeltaan 0,1M) ja pantiin pleterointikennoon. Platinoitu titaanianodi ja teräskoelevy katodiksi upotettiin kennoon. Teräslevyllä oli 10-12 mikronin kiiltoonikkelisilaukset. Tiheydeltään 75 mA/cm^2 pleterointivirran annettiin kulkea elektrodien välillä 90 minuutin ajan. Tällöin kerrostui 20,9 mikronin paksuinen kromikerros.

Tämän kerrostuman ulkonäkö oli kiilloton ja himmeä ja osoittautui erittäin hauraaksi. Pinnan profiilimittaukset antoivat keskusviivaksi arvon väliltä 1,5-1,9 mikronia.

Esimerkki VII

Valmistettiin toinen keksinnön mukainen kromi-pleterointiliuos, jonka pitoisuus oli pienempi (0,003 M) esimerkin I mukaisesti.

Pitoisuudeltaan pienempi sähköpleterointiliuos pantiin pleterointikennoon, jossa oli platinoitu titaanianodi ja katodina teräskoelevy. Keksinnön mukaisen prosessin aikana annettiin 40 mA/cm^2 :n pleterointivirran kulkea kennon läpi 240 sekunnin ajan kromin aloituskerroksen laskeuttamiseksi, jonka arvioitu paksuus ei ole suurempi kuin 1000 Ångströmiä.

Levy, joka oli pleteroitu keksinnön mukaisella menetelmällä keksinnön mukaisesta liuoksesta, siirrettiin sen jälkeen huuhtelematta toiseen pleterointikennoon, joka sisälsi sähkö-

pleterointiliuoksen, jonka kromipitoisuus oli suurempi mutta koostumus sama kuin vertailuesimerkeissä I ja II. 75 mA/cm^2 :n pleterointivirta sai kulkea kennon läpi 180 minuutin ajan paljon paksumman kromikerroksen kerrostamiseksi ohuen aloituskerroksen päälle. Kromikerroksen lopullinen paksuus oli 21,6 mikronia.

Tämä paksu kerros näytti silmämääräisesti sileältä ja heijastavalta. Keskiiviivakeskiarvo pinnalle oli 0,178 mikronia. Kerrostuma oli vähemmän hauras ja paremmin koossapysyvä kuin kerrostuma vertailuesimerkissä II.

Esimerkki VIII

Esimerkissä VII kuvattu kaksivaihe-pleterointi toistettiin sarjassa kokeita käyttäen samoja kahta pleterointiliuosta, vaikka kostutusaine tietyissä tapauksissa jätettiin pois. Tämä näytti parantavan kerrostuman ominaisuuksia vielä enemmän vähentämällä rakeisuutta. Pleteroitiin kalvoja, joiden paksuudet olivat väliltä 10-75 mikronia. Virrantiheydet pleteroinnille pienen pitoisuuden omaavasta kylvystä olivat väliltä $40-50 \text{ mA/cm}^2$. Virrantiheydet pleterointia varten kylvystä, jolla oli suuri pitoisuus, olivat väliltä $40-120 \text{ mA/cm}^2$. Keskiiviiva keskiarvot joillekin näistä näytteistä ovat väliltä 0,178-0,273.

Esimerkki IX

Käyttäen samoja liuoksia kuin esimerkissä VII ja lähtien keksinnön mukaisesti alemman pitoisuuden omaavasta liuoksesta kerrostettiin teräskoelevylle vaihtelevia kromikerroksia kummastakin liuoksesta.

Teräslevy järjestettiin ensin katodiksi kylpyyn, jolla oli pieni pitoisuus, ja virta, jonka tiheys oli 40 mA/cm^2 , sai kulkea 240 sekunnin ajan ohuen aloituskromikerroksen kehittämiseksi, jonka paksuus ei ollut suurempi kuin 1000 Ångströmiä. Levy siirrettiin huutelematta kylpyyn, jolla oli suuri pitoisuus, ja pleteroitiin virrantiheydellä n. 50 mA/cm^2 30 minuutin ajan paksumman kromikerroksen aikaansaamiseksi. Levy vietiin takaisin kylpyyn, jolla oli pieni pitoisuus ja pleteroitiin 2 minuutin ajan 40 mA/cm^2 :ssa. Vuorottaista pleterointia 30 minuutin ajan kylvyssä, jossa on suuri pitoisuus, ja 2 minuuttia kylvyssä, jossa on pieni pitoisuus, jatkettiin yhteensä 215 minuutin ajan.

Yhteensä kromia kerrostettiin 16,9 mikronin paksuuteen. Lopullinen kerrostuma oli koossapysyvä, sileä eikä hauras ja sen keskiiviivakeskiarvo oli 0,2 mikronia.

1. Kromisäikköpleteerausliuos, t u n n e t t u siitä, että kromilähteenä on kromi(III)-tiosyanaattikompleksin tasapainoitettu vesiliuos, jolloin kromipitoisuus on alle 0,03 mol, jolloin saadaan aikaan kerrostuma, jonka väri on pääasiallisesti yhtä vaalea tai vaaleampi kuin höyrystetyllä kromikerrostumalla.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kromisäikköpleteerausliuos, t u n n e t t u siitä, että kromipitoisuus on pienempi tai yhtä suuri kuin 0,02 mol.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen kromisäikköpleteerausliuos, t u n n e t t u siitä, että kromin ja tiosyanaatin välinen moolipitoisuussuhde on välillä 1:2 ja 1:4.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen kromisäikköpleteerausliuos, t u n n e t t u siitä, että aminohappo on mukana puskuriaineena ja muodostaa vähintään yhden kompleksin ligandeista.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen kromisäikköpleteerausliuos, t u n n e t t u siitä, että aminohappo on asparagiinihappo, jonka moolipitoisuus on 1,25 kertaa kromipitoisuus.

1. Kromelektropläteringslösning, k ä n n e t e c k n a d därav, att kromkällan utgörs av en utbalanserad vattenlösning av ett krom(III)-tiocyanatkomplex, i vilken kromkoncentrationen understiger 0,03 mol, varvid åstadkommes en avsättning med en färg, som är i huvudsak lika ljus som eller ljusare än en förångad kromavsättning.

2. Kromelektropläteringslösning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att kromkoncentrationen är mindre än eller lika med 0,02 mol.

3. Kromelektropläteringslösning enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att molkoncentrationsförhållandet mellan krom och tiocyanat ligger mellan 1:2 och 1:4.

4. Kromelektropläteringslösning enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a d därav, att en aminosyra ingår såsom ett buffertmaterial och bildar minst en av liganderna för komplexet..

5. Kromelektropläteringslösning enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att aminosyran är asparaginsyra i en molkoncentration 1,25 gånger kromkoncentrationen.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-