



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258329

(11) B₁

(51) Int. Cl.⁴

C 25 D 3/14

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 07 07 86
(21) PV 5149-86.J

(40) Zveřejněno 17 12 87

(45) Vydáno 28.02.89

(75)
Autor vynálezu

BEČKA MILOSLAV dr., LUČANY NAD NISOU, BLAŽEK ZDENĚK, JABLONEC NAD NISOU,
HROUDOVÁ MIROSLAVA, STRUHAŘOV, KOPECKÝ KAREL ing., JABLONEC NAD NISOU,
KÜHNL ZBYNĚK ing., PRAHA, NOVOTNÝ MILOŠ ing., ŘÍČANY,
ZÁRUBA JIŘÍ, PRAHA, ŽABKOVÁ MILADA, RYCHNOV NAD NISOU

(54)

Přísada s depolarizačním účinkem při galvanickém,
lesklém pokovování

Depolarizační přísada do lázní pro katodické vylučování niklu a slitin niklu, obsahující silně účinné polarizační přísady druhé třídy. Požadovaný depolarizační účinek je dosažen přidavkem 0,001 až 0,1 g/l přísady, dávkované po částech do potlačení viditelných projevů polarizace, způsobené předávkováním přísad druhé třídy nebo účinkem nečistot organických nebo kovových. Přísada je tvořena nejméně jednou sloučeninou ze které vznikají ionty acetylenické karboxylové kyseliny a jednou trojnou vazbou a jednou karboxylovou skupinou, ve kterých je trojná vazba a karboxylová skupina spojena uhlíkovým řetězcem s jedním až pěti atomy uhlíku.

Vynález se týká přísad s depolarizačním účinkem při galvanickém, lesklém, pokovování niklem a slitinami niklu.

Dosud známé přísady s depolarizačním účinkem byly popisovány pouze empiricky, jako přísady potlačující nežádoucí jevy v oblasti nízkých proudových hustot. Nežádoucím jevem je například vylučování defektních, tmavých povlaků nebo nesouvislé pokovování, až úplné potlačení procesu pokovování. Častou příčinou je předávkování přísad druhé třídy nebo také účinek nečistot, zvláště rozkladných produktů organických přísad. Použití silně účinné přísady, která umožňuje dosažení vysokého lesku, je doprovázeno potížemi nejen v důsledku snadného předávkování, ale také citlivosti na nežádoucí kovové ionty. Účinnými přísadami druhé třídy jsou převážně sloučeniny acetylenické $C\equiv C$, nebo sloučeniny s pyridinickým dusíkem $-C=N-$ nebo nitrilová skupina $-C\equiv N$ nebo sloučenina síry S^{II} v seskupení atomů $-N-C=S$. Jako příklady sloučenin druhé třídy je možné uvést: propargylalkohol, butindiol a deriváty od nich odvozené, N-alkyl deriváty propargylaminu, N-alkylchinoliniumbromid, polyakrylamid nebo propiolovou kyselinu. Účinek přísad druhé třídy je podmíněn přítomností přísad první třídy, tvořených sloučeninami obsahujícími síru, kterými jsou například sacharin, benzensulfonan sodný, benzensulfonamid, allylsulfonan sodný, styrensulfonan sodný, propargylsulfonan sodný. Spotřeba obou skupin přísad elektrolyzou je při dané koncentraci úměrná prošlému náboji. Jejich katodickou přeměnou je ovlivněna fyzikální struktura vyloučené kovové vrstvy, která se stává lesklou, a chemicky dokazatelným produktem přeměny je v povlaku obsažený sirník nikelnatý. Účinek nežádoucích iontů, jako mědi a zinku, je spojen s podobnými projevy při nízkých proudových hustotách a additivně nebo synergicky se sdružuje s vlivem přísad druhé třídy. Polarizací katody, která je způsobena zvýšením koncentrace přísady druhé třídy, je potlačováno

vylučování niklu při nízkých proudových hustotách a dochází k přednostnímu vylučování kovů s pozitivnějším vylučovacím potenciálem, například mědi. Řešení uvedených závad dosud spočívalo v elektrolytickém odstranění nežádoucích organických i anorganických látek. Obvykle je proces spojen s filtrací aktivním uhlím a je značně zdlouhavý i nákladný. Dalším způsobem odstranění kovových nečistot je použití specifických srážecích činidel, aplikovaných buď homogenně jako roztoky, nebo jako neregenerovatelné měniče iontů. Uvedené přípravky nesnižují důsledky předávkování přísad přímo, ale potlačením synergického vlivu těžkých kovů jsou značně účinné. Ze sloučenin, aplikovaných homogenně, to jsou hlavně donory S^{II} , kupříkladu thiosíran sodný, organické thioly nebo heterocyklické sloučeniny. Jejich nevýhodou je, zvláště při vysoké koncentraci kovů, koprecipitace nerozpustných produktů do povlaků, a tak vytvoření drsných nánosů nebo tmavých pruhů. Podobně se projevuje předávkování a je nutné vyčkat do rozložení přebytku srážedla. Nerozpustná, heterogenní srážedla, naplavená na filtrační hmotu, mají charakter měniče iontů. Jsou to některé modifikace siřníku nikelnatého a řada organických sloučenin, zakotvených na nosiči. Jejich použití je velice výhodné pro odstranění kovových iontů, ale rovněž neomezuje přímo účinek předávkování přísad druhé třídy. Dále byla podle čs. pat. č. 187.487 použita sodná sůl formaldehydbisulfitu. Známý je také vliv nízkých koncentrací siřičitanů. Přebytek těchto látek ale způsobuje "závoje", mlhavé plochy, způsobené koprecipitací cizích látek do vylučovaného povlaku. Zavedení sulfinových kyselin podle pat. USA č. 2,654.703 je spojeno se sekundárním snížením lesku při nízkých proudových hustotách. Nejvíce úsilí bylo vynaloženo k výběru přísad nebo kombinací různých přísad, které vznik defektních povlaků při nízkých proudových hustotách nedovolují. Tak byla chráněna pat. USA č. 4,435.254 směs přísad, tvořená acetylenickým aminem a acetylenickým sulfonanem. Nesprávně definované, konstantní, vzájemné poměry jsou v provozním používání zdrojem závad.

Tyto nevýhody odstraňuje vynález, jehož předmětem je přísada s depolarizačním účinkem při galvanickém, lesklém, pokovování niklem a slitinami niklu, do lázní obsahujících silně účinné polarizační přísady druhé třídy. Podstata vynálezu spočívá v tom, že přísada je tvořena nejméně jednou sloučeninou, ze které vznikají ionty acetylenické karboxylové kyseliny s jednou trojnou

258329

vazbou a jednou karboxylovou skupinou, ve kterých je trojná vazba a karboxylová skupina spojena uhlíkovým řetězcem s jedním až pěti atomy uhlíku. Přísada je používána v množství 0,001 až 0,1 g/l až do potlačení viditelných následků polarizace, v lázni, jež kromě přísad první třídy obsahuje silně účinné přísady druhé třídy.

Polární karboxylová skupina v molekule acetylenické sloučeniny ovlivňuje mechanismus obsazení povrchu katody. Již nízké koncentrace depolarizační přísady omezují vliv přísad druhé třídy, zřejmě v důsledku vytěšňování. Dochází k poklesu katodického potenciálu. Dalším zvyšováním koncentrace depolarizační přísady přes určitou, dané látce specifickou, hodnotu dochází opět ke vzestupu potenciálu a přísada se začíná chovat dosud známým způsobem jako přísada druhé třídy. Zavedení objektivního měření hodnoty katodického potenciálu dovoluje stanovení polarizační schopnosti látek, vymezení oboru vhodné koncentrace nebo také přesné určení potřebného množství přísady. Měření katodického vylučovacího potenciálu ukázalo, že přísady druhé třídy způsobují výraznější zvyšování hodnot potenciálu, než přísady první třídy, a že jeho hodnota stoupá s koncentrací přísady. Zvýšení hodnoty E_{SKE}^K , vztažené na molární zlomek koncentrace přísady v lázni, odpovídá dříve empiricky dokázaným představám o účinnosti přísad. Při koncentraci 0,2 mmol/l a katodické proudové hustotě D_K 0,2 A/dm² je přírůstek ΔE v niklovací lázni, obsahující 2 g/l sacharinu a 1 g/l allylsulfonanu sadného: propargyl alkohol +60 mV, 2-hydroethyl propargylether-1 +50 mV, 1-diathylamino-propin2 +40 mV, butin-2-diol-1,4 +30 mV. Z praktických poznatků také vyplývá, že butin-2-diol-1,4 je přísada s relativně nízkou účinností, ostatní jmenované přísady jsou silně účinné. Dalším zvyšováním jejich koncentrace stoupá lesk, ale současně, více či méně, klesá proudová účinnost, až je povrch katody neúplně zakrytý kovem. Pouze u zvlášť rasantně účinkujících přísad dochází k nepokovení větší části plochy již při nízké koncentraci přísady, i když pokles proudové účinnosti je malý. Tento zajímavý efekt může být vysvětlen pouze "dírami", způsobenými poruchami v obsazení katodové dvojvrstvy při malém počtu molekul přísady druhé třídy. Přídavkem malého množství depolarizačních přísad jsou popsány poruchy odstranitelné a dochází k tvorbě souvislých povlaků niklu na celé ploše katody.

Dosud neznámá vlastnost acetylenických karboxylových kyselin je objasněna měřením potenciálů katody. Měření E_{SKE}^K bylo provedeno při proudové hustotě $0,2 \text{ A/dm}^2$, 57°C , v niklovací lázni obsahující 2 g/l sacharinu a 1 g/l allylsulfonanu sodného.

	E_{SKE}^K (mV)
Niklovací lázeň	705
Niklovací lázeň s přidavkem propiolové kyseliny	
2 mg/l	685
4 mg/l	660
6 mg/l	670
10 mg/l	690
20 mg/l	715

Praktické zkoušky pokovování ukázaly, že za udaných podmínek vznikaly defektní povlaky do koncentrace 10 mg/l propiolové kyseliny. Dalším zvyšováním koncentrace se postupně obnovoval lesk, který dále narůstal stejným způsobem, jako při dávkování přísad druhé třídy, s prudkým poklesem proudové účinnosti. Z uvedených měření a praktických výsledků vyplývá, že v oboru koncentrace 1 až 10 mg/l se propiolová kyselina chovala jako depolarizační přísada, nikoliv jako polarizační přísada první nebo druhé třídy, kterou se stává teprve při vyšší koncentraci. Určení koncentračního oboru, ve kterém se sloučeniny tvořené acetylenickou skupinou a alespoň jednou karboxylovou skupinou chovají jako depolarizátory, souvisí s mechanismem obsazení povrchu katody, se sorpčními a desorpčními pochody a způsobem transportu polarizačních a depolarizačních látek na povrchu katody. Snížení hodnoty katodického potenciálu přidavkem depolarizátoru je prakticky používán při popsáních projevech předávkování silně účinných přísad druhé třídy, nebo znečištění lázni organickými nebo kovovými nečistotami. Je významné, že vliv depolarizátorů je podstatný při odstraňování následků polarizace, způsobené přísadami druhé třídy, označovanými jako vysoce účinné. Naproti tomu je vliv depolarizačních přísad malý při stejných projevech způsobených vysokou koncentrací málo účinných přísad, například butindiolu. Popsaný efekt souvisí s četností molekul polarizačních látek tvořících obal katody a možností jejich vytěsnění. Snahy řešit situaci nadměrného předávkování vysoce účinných přísad používaných obvykle v koncentracích

0,002 až 0,05 g/l - nebo i poměrně malého předávkování málo účinných přísad používaných při koncentraci 0,05 až 0,5 g/l, vede k požadavku vysokých koncentrací depolarizátorů. Tento požadavek je možné uspokojit jen do koncentrací, při kterých se acetylenická karbonová kyselina přestává chovat jako depolarizátor a potenciál katody vykazuje vzestup. Další přídatek se ve svém účinku additivně nebo synergicky sčítá s účinkem další, v daném případě potlačované, přísady druhé třídy. Z tohoto hlediska je nevhodná formulace navržená pat. USA č. 4,435.254, kdy současné dávkování vysoce účinné přísady druhé třídy, kterou je acetylenický amin v koncentraci 0,005 až 1 g/l a acetylenická sulfokyselina v koncentraci 0,01 až 0,1 g/l, vede často k závadám, mlhavým pruhům, jako následkům zvýšení poměru acetylenické sulfosloučeniny k amínu. Uvedená závada je způsobená nadměrnou, nežádoucí depolarizací. Rovněž použití vyvážených poměrů obou složek tvořících kombinovanou přísadu vede ke zbytečným, ekonomicky nežádoucím, spotřebám obou složek, které ve svém katodickém účinku působí proti sobě. Výhodou depolarizačních přísad tvořeným nejméně jednou sloučeninou, ze které vznikají ionty acetylenické karboxylové kyseliny s jednou trojnou vazbou a jednou karboxylovou skupinou, je jejich schopnost adaptace ve všech dosud známých kombinacích přísad první a druhé třídy, aniž je nutné procesy k této úpravě jakýmkoliv způsobem modifikovat. Ze sloučenin s jednou trojnou vazbou a jednou karboxylovou skupinou je možné jmenovat kupříkladu kyselinu propiolovou, fenylpropiolovou, jejich sole s alkalickými kovy, niklem a kobaltem, alkyl- i aryl-deriváty, anhydridy, acylhalogenidy a amidy od nich odvozené. Přísada se dávkuje pouze v míře potřebné k odstranění defektních povlaků způsobených polarizací nebo znečištěním, úměrně k množství nečistot nebo přebytku přísad druhé třídy. Nepodílí se na vytváření lesku a v použití není omezena ostatními, v roztoku přítomnými látkami, ani jinými podmínkami. Při zvýšení obsahu nad potřebnou koncentraci dochází ve vyváženém systému leskle vylučujících lázní k mírnému lesku v oblasti nižších proudových hustot a zvýšení lesku při vysokých proudových hustotách. Dalším zvyšováním koncentrace přísady se zvýšení lesku projevuje i při nižších proudových hustotách a přísada má známou vlastnost přísady druhé třídy. Koncentrací přísad druhé třídy charakterizuje hodnota katodického i anodického potenciálu a

polarizačního napětí. Zvyšování koncentrace přísady druhé třídy je spojeno se vzrůstem E^K a poklesem E^A . Depolarizační přísada v optimálně zvolené koncentraci snižuje hodnotu E^K a odstraňuje poruchy, způsobené předávkováním přísady druhé třídy nebo účinkem nečistot, které mají shodný polarizační účinek. Měření katodového potenciálu umožňuje nejen určení závady, ale i volbu potřebné koncentrace depolarizační přísady, takže proces pokovování není závislý na empirických, zdoluhavých, zkouškách.

Popsané vlastnosti charakterizuje příklad, kterým není předmět vynálezu ani omezen, ani vyčerpán.

Příklad.

K Wattsově niklovací lázni, která obsahovala přísady první třídy, byl jako přísada druhé třídy přidáván 2-hydroethylpropargylether (PE). Jako depolarizační přísada byla aplikována kyselina propiolová (PO). Změny katodického potenciálu při pH 4,5 a 60°C charakterizují proces vylučování niklu v závislosti na koncentraci přísad v závislosti na proudové hustotě D^K .

Koncentrace [mg/l]		E_{SKE}^K [mV]	
PE	PO	D^K 0,2 A/dm ²	D^K 1,0 A/dm ²
-	-	704	763
10	-	752	789
20	-	795	812
40	-	834	837
40	10	779	814
40	30	753	864

Zvýšení koncentrace 2-hydroxyethylpropargyletheru 40 mg se projevilo nepokovenými plochami při středních proudových hustotách nebo tmavými pruhy okolo 1 A/dm². Přídavek 10 mg/l propiolové kyseliny potlačil nežádoucí zvýšení koncentrace přísady druhé třídy a kvalitní povlak se vylučoval při proudových hustotách od 0,1 A/dm². Předávkováním kyseliny propiolové na 30 mg/l byl snížen lesk až do proudové hustoty 0,7 A/dm² a při proudových hustotách nad 1 A/dm² se výrazně zvyšoval lesk povlaku. Vzniklé nežádoucí rozhraní, výrazně odlišných vlastností povlaku, dokazuje předávkování depolarizační přísady.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Přísada s depolarizačním účinkem při galvanickém, lesklém, pokovování niklem a slitinami niklu, do lázní obsahujících silně účinné polarizační přísady druhé třídy, vyznačená tím, že je tvořena nejméně jednou sloučeninou ze které vznikají ionty acetylenické karboxylové kyseliny s jednou trojnou vazbou a jednou karboxylovou skupinou, ve kterých je trojná vazba a karboxylová skupina spojena uhlíkovým řetězcem s jedním až pěti atomy uhlíku.

258329