



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

214811

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³
C 25 D 3/06

(22) Přihlášeno 09 11 79

(21) (PV 7649-79)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 11 11 78
(44177/78) Velká Británie

(40) Zveřejněno 10 09 81

(45) Vydáno 15 10 84

(72)

Autor vynálezu

BARCLAY DONALD JOHN, VIGAR JAMES MICHAEL LINFORD, LONDÝN
(Velká Británie)

(73)

Majitel patentu

INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION, ARMONK,
NEW YORK (Sp. st. a.)

(54) Galvanická lázeň pro chromování

1

2

Galvanická lázeň pro chromování k dosažení chromových povlaků světlejší barvy s vyšší odolností proti korozi, v níž zdrojem chromu je vodný roztok komplexu trojvazného chromu a thiokyanátu, obsahující 0,001 až 0,03 M chromu. Lázeň s výhodou obsahuje jako pufr aminokyselinu, která se tvorby komplexu účastní alespoň jednou vazbou.

Vynález se týká galvanické lázně pro chromování, zejména takové lázně, v níž je zdrojem chromu vodný roztok komplexního thiokyanátu chromitého.

Chromování galvanickým způsobem se běžně provádí z vodných roztoků kyseliny chromové, které se připravují z kysličníku chromového a kyseliny sírové. Tyto lázně, v nichž se chrom nachází v šestivazné formě jsou vyznačeny velmi nízkou proudovou účinností. Mimoto nese sebou používání těchto látek riziko, protože v důsledku vývoje vodíku dochází i k uvolňování par kyseliny chromové. Navíc je koncentrace chromu v těchto lázních velmi vysoká, což způsobuje problémy s odpadem nebo se zpětným získáváním chromu, protože dochází k unikání chromových sloučenin do tanků, v nichž se provádí oplachování, a které jsou zařazeny za pokovovací lázni. Vzhled takto získaného chromového povlaku je modrobílý.

Aby bylo možno odstranit řadu nevýhod, které jsou spojeny s použitím šestivazného chromu, bylo navrhováno užít chrom v trojvazné formě. Jeden ze způsobů chromování z vodného roztoku při použití komplexu trojvazného chromu a thiokyanátu je popsán v britském patentu č. 1 431 639. Další z těchto způsobů je popsán v britské přihlášce č. 24 734/77, kde se popisuje chromovací lázeň a způsob, při němž se rovněž používá komplexu trojvazného chromu a thiokyanátu, avšak mimoto se užívá ještě pufru, který se přímo účastní tvorby komplexu s obsahem chromu. Tento pufr se volí z aminokyselin, například glycinu nebo kyseliny asparagové, dále může jít o peptidy, soli kyseliny mravenčí, octany a fosfornany.

Při použití lázni s trojvazným chromem nedochází k unikání par kyseliny chromové. Lázně mají dobrou účinnost v poměrně širokém rozmezí a kovový povrch je dokonalý. V lázni je třeba udržovat daleko nižší koncentraci chromu, než v případě použití šestivazného chromu, takže nedochází tak snadno k jeho unikání do promývacích tanků. Koncentrace chromu se v tomto případě pohybují v rozmezí 0,03 až 0,5 M.

Přestože způsoby, užívající trojvazného chromu popsané v britském patentu č. 1 431 639 a v britské patentové přihlášce č. 24 734/77 (DOS 2 818 780) odstraňují všechny hlavní nevýhody chromování s použitím šestivazného chromu, je takto získaný povlak chromu obvykle poněkud tmavší. Pro některé účely je toto zbarvení přijatelné nebo i výhodné, přesto však pro některé účely by bylo výhodné dosáhnout povlaků světlejší barvy i při použití trojvazného chromu.

Podkladem vynálezu je neočekávané zjištění, že lázně s obsahem trojvazného chromu a thiokyanátu, v nichž koncentrace chromu je daleko nižší, než se obvykle poklá-

dá za nutné pro účinnost a stálost lázně poskytují podstatně světlejší zbarvení výsledného kovového povlaku.

Předmětem vynálezu je tedy galvanická lázeň pro chromování, v níž zdrojem chromu je vodný roztok komplexu trojvazného chromu a thiokyanátu, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje 0,001 M až 0,03 M chromu.

Ve výhodném provedení obsahuje lázeň podle vynálezu jako pufr aminokyselinu.

V prováděných pokusech byl chrom ukládán z roztoků komplexu chromu, thiokyanátu a aminokyselin, v nichž koncentrace komplexu byla velmi nízká. Z aminokyselin byly užity kyselina asparagová a glycin. Z roztoků, jejichž koncentrace chromu byla nejvýš 0,015 M byly získány lesklé, bílé, souvislé povlaky chromu. Tyto povlaky měly podstatně světlejší barvu než povlaky z roztoku téhož složení o koncentraci chromu 0,1 M. Barva povlaku tak, jak se jeví pouhým okem je tak světlá, jako v případě, že se užívá způsobu, spojeného s odpařováním. Tento subjektivní dojem je možno podložit měřením odrazu světla.

K pokovování z lázně s nízkým obsahem chromu bylo užito i vzorků z mosazi a niklu, jinak však šlo převážně o vzorky, u nichž bylo nutno překrýt tmavší chromový povlak, uložený v lázni, která obsahovala optimální množství trojvazného chromu. V těchto případech měla první lázeň optimální proudovou účinnost a byla stálá po velmi dlouhou dobu. V případě, že by povlak o stejné síle měl být uložen v lázni s nižším obsahem chromu, byl by celý postup velmi neúčinný a pomalý a bylo by nutno velmi pečlivě doplňovat koncentraci chromu. Mimoto bylo zjištěno, že kromě světlejšího zbarvení mají výrobky, opatřené dvojím povlakem ještě tu výhodu, že jsou daleko odolnější proti korozi.

Vynález bude osvětlen následujícími příklady.

Příklad 1

V tomto příkladě se uvádí lázeň s obsahem trojvazného chromu, která je optimální pokud jde o účelnost a životnost, nikoliv však pro zbarvení. Nejde o lázeň podle vynálezu, tuto lázeň je však možno užít k uložení základního povlaku na výrobek, který pak má být opatřen druhým světlejším povlakem.

Lázeň pro galvanické chromování byla připravena následujícím způsobem:

a) 60 g kyseliny borité se přidá k 750 ml deionizované vody a vzniklá směs se zahřívá a současně míchá, aby bylo možno dosáhnout rozpuštění kyseliny borité.

b) K roztoku se přidá 33,12 g síranu chromitého $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}]$ a 32,43 g thiokyanátu sodného, načež se roztok zahřívá na teplotu 70 °C po dobu 30 minut.

c) K roztoku se přidá 13,3 g kyseliny DL-

-asparagové $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2]$ a pak se roztok za stálého míchání zahřívá na teplotu 75°C po dobu 3 hodin. V průběhu této doby se pH pomalu upravuje z hodnoty 1,5 na hodnotu 2,8 přidáváním roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 10 hmotnostních %. Jakmile se dosáhne pH 2,8, udržuje se tato hodnota v průběhu celého dalšího postupu.

d) Pak se k roztoku přidá takové množství chloridu sodného, aby výsledná koncentrace byla 1 M a mimoto 0,1 g smáčedla. Pak se roztok zahřívá a míchá ještě dalších 30 minut.

e) pH roztoku se znovu upraví na hodnotu 2,8 přidáním svrchu uvedeného roztoku hydroxidu sodného.

f) Roztok se doplní na objem 1 litru deionizovanou vodou po předchozí úpravě na pH 3,0 postupným přidáváním kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 10 objemových %.

Výsledný roztok má následující složení:

0,1 M síranu chromitého — $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.
 . 15 H_2O
 0,4 M thiokyanátu sodného — NaNCS
 0,1 M kyseliny asparagové —
 — $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$
 60 g/l kyseliny borité — H_3BO_3
 60 g/l chloridu sodného — NaCl
 0,1 g/l smáčedla

Výsledná galvanická lázeň měla pH 2,1 a pokovování při jejím použití bylo prováděno při teplotě 25°C , chrom byl ukládán na mosaznou destičku, opatřenou niklovým povlakem, která byla zařazena jako katoda v Hullovy komoře. Hustota proudu byla 50 mA cm^{-2} , postup byl prováděn 2 minuty. Byl získán poměrně tmavý povlak chromu o tloušťce $0,6 \mu\text{m}$.

Příklad 2

V tomto příkladu se užije pokovovací lázeň podle vynálezu, kterou je možno připravit následujícím způsobem:

Roztok se připravuje naprosto stejně jako roztok v příkladu 1 s tím rozdílem, že se užije jen poloviční množství thiokyanátu sodného a v důsledku toho je koncentrace thiokyanátu sodného 0,2 M. Pak se 30 ml tohoto roztoku doplní na objem 1 litru roztokem, který obsahuje v 1 litru 60 g kyseliny borité a 60 g chloridu sodného.

Výsledná pokovovací lázeň má následující složení:

0,003 M síranu chromitého
 0,006 M thiokyanátu sodného
 0,003 M kyseliny asparagové
 60 g/l kyseliny borité
 60 g/l chloridu sodného

Destička, která byla předem pokovena chromem způsobem podle příkladu 1 byla

přenesena bez opláchnutí do druhé Hullovy komory, která obsahovala galvanickou lázeň svrchu uvedeného složení. Vzestup koncentrace chromu, k němuž došlo vzhledem k přenesení malého množství chromu z prvního roztoku nebyl přesně stanoven, avšak vzestup koncentrace tímto způsobem by byl pravděpodobně nejvýše 0,001 M. Proud procházel stejně jako v předchozím příkladě 2 minuty. Vzhledem k uspořádání destičky byla hustota proudu v rozmezí 20 až 150 mA cm^{-2} . Teplota lázně byla 25°C . Tímto způsobem byl získán jasně bílý souvislý povlak, který překryl původní tmavý povlak, získaný použitím lázně z příkladu 1. Tloušťka tohoto druhého povlaku byla řádu 10^{-8} cm .

Příklad 3

Byla připravena celá řada lázní pro galvanické pokovování způsobem podle příkladu 2, počáteční koncentrace chromu v těchto lázních se pohybovala v rozmezí 0,0002 až 0,025 M.

Koncentrace thiokyanátu byla rovněž v jednotlivých lázních měněna, aby bylo možno zjistit vliv různých poměrů chromu ke thiokyanátu. Byly sledovány poměry 1 : 2, 1 : 3 a 1 : 4. V některých případech bylo použito svrchu uvedeného smáčedla. Při použití těchto galvanických lázní byla chromována celá řada destiček za podmínek, popsaných v příkladu 2. V některých případech však bylo užito teploty lázně 40°C . V některých případech byla také po uložení prvního chromového povlaku destička opláchnuta před ponořením do druhé pokovovací lázně. V případě některých lázní s nízkou koncentrací chromu bylo možno při opakovaném použití těchto lázní bez opláchnutí pokovovaného vzorku předpokládat, že chrom, který byl spotřebován při pokovování byl více než dokonale tím, že destička nebyla při přenosu z lázně z příkladu 1 opláchnuta, v žádném z těchto případů však nebylo provedeno přesné měření.

Při použití koncentrací chromu nejvýš 0,015 M bylo dosaženo tvorby jasnějšího povlaku, který úplně překryl původní tmavý povlak chromu. Při použití koncentrace vyšší než 0,015 M se tento efekt postupně snižoval a druhý povlak se pak nejevil stejnoměrně světlejší.

Příklad 4

Destička byla pokovena způsobem, popsaných v příkladu 1. Pak byla destička bez opláchnutí přenesena do druhého roztoku, jehož složení je uvedeno v příkladu 2 a do tohoto roztoku byla částečně ponořena. Ponořená část destičky byla pokovena tenkou vrstvou chromu způsobem popsaným v příkladu 2. Na této polovině destičky došlo k úplnému překrytí původního povlaku

a tato polovina byla tedy podstatně světlejší barvy než druhá polovina destičky, která nebyla opětovaně pokovována.

Na této destičce bylo prováděno přímé měření intenzity světla, odraženého z povrchu světlejší části, vyrobené dvojnásobným pokovováním a z tmavší části, která byla opatřena pouze základním tmavším povlakem. Byl měřen jednak odraz denního svět-

la, jednak bylo k měření odrazu použito reflektorů s chromovým povlakem a mimo to ještě reflektorů, poskytujících difuzní bílé světlo. Reflektory, poskytující bílé difuzní světlo byly užity jako standard. Při srovnání intenzity světla, odražené z tmavé a světlé oblasti destičky bylo možno prokázat, že poměr odraženého světla ze světlé a tmavé destičky byl 2,25 : 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Galvanická lázeň pro chromování, v níž zdrojem chromu je vodný roztok komplexu trojvazného chromu a thiokyanátu, vyznačující se tím, že obsahuje 0,001 M až 0,03 M chromu.

2. Galvanická lázeň podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje jako pufr aminokyselinu, která se účastní tvorby komplexu alespoň jednou vazbou.