

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 852843 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **852843**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C25D 3/56

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **01.04.1985**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **22.07.1985**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **08.10.1985**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **01.04.1985** PCT/GB1985/000135
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

07.04.1984 GB 8409073

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Inter Metals and Minerals S.A., Apartado 850, Calle Aquilino de la Guardia No.8, Panama, Panama, PANAMA, (PA)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Law, Malcolm John, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Heinänen Oy Patenttitoimisto, Airport Plaza, Äyritie 8 D, 01510 Vantaa

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Kromin ja kromipitoisten lejeerinkien sähkösaostaminen.

Elektrisk utfällning av krom och kromhaltiga legeringar.

KROMIN JA KROMIPITOISTEN LEJEERINKIEN SÄHKÖSAOSTAMINEN -
ELEKTRISK UTFÄLLNING AV KROM OCH KROMHALTIGA LEGERINGAR

Tämä keksintö liittyy korroosiota kestävien lejeerinkien saostamiseen sähköä johtaville alustoille.

Kirjallisuudessa on ilmestynyt erilaisia kromipitoisten lejeerinkien sähkösaostamiseen liittyviä raportteja, esim.:

"Iron-Nickel-Chromium-Baths", Larissa Domnikov, Metal Finishing, maaliskuu 1954, s. 61-65, "Iron-Chromium-Nickel Alloy Deposition", S. Gowri, P.L. Elsie ja B.A. Shenoi, Metal Finishing, joulukuu 1967, s. 67-70, "Stress in Electrodeposited Alloys", W.H. Cleghorn, S. Gowri, P.L. Elsie ja B.A. Shenoi, Metal Finishing, elokuu 1969, s. 65-71, "Deposition of Stainless Steel from Chloride Bath", Larissa Domnikov, Metal Finishing, helmikuu 1970, s. 57-63, "Stress in Chromium-Nickel-Iron Alloy Deposits", S. Gowri ja B.A. Shenoi, Metal Finishing, kesäkuu 1972, s. 30-34, "Electrodepositioning Iron-Chromium-Nickel Alloys", M. Sarojamma ja T.L. Rama Char, Metal Finishing, syyskuu 1972, s. 36-42.

Olemme myös testanneet sähköpäälylystämistä Gowrin ja muiden ja Chisholmin ja Carnegien käyttämällä kylvyillä, jolloin saaduissa päälylysteissä oli vakavia puutteita kuten huono tartunta ja epätasainen saostuminen ja saostuman värivikaisuus.

Kromipitoisten lejeeringin sähkösaostukseen liittyy myös eri patentteja, nimittäin: US-patentit 2 766 196, 2 990 343, 2 927 066, 3 093 556, 3 795 591, 3 888 744, 3 374 156, 3 092 556, 4 141 803 ja 4 142 948 ja UK-patentit 830 205, 914 866, 912 950, 1 149 011.

Olemme suorittaneet huolellisesti dokumentoituja kokeita monilla tällaisilla menetelmillä, mutta emme ole onnistuneet

saamaan tyydyttäviä tuloksia erityisesti ulkonäön, korroosion kestävyys ja alustaan tarttumisen kannalta katsottuna.

Huolimatta kaikista näistä vuosikausia jatkuneista yrityksistä ja huolimatta ilmeisistä eduista, mikäli onnistunut prosessi olisi voitu kehittää, mitään näistä yrityksistä ei ole viety kaupalliseen tuotantoon saakka kaikista puutteista, kuten pinnan viimeistelyyn, tarttumiseen ja makrosäröilyyn liittyvistä puutteista johtuen.

Kromin (erotuksena kromipitoisista lejeeringeistä) sähköpäälystäminen on tietenkin ollut kaupallisesti menestyksellistä. Kuitenkin kaikki (lukuunottamatta muutamia tuonnempana mainittavia tapauksia) kromin sähköpäälystys on suoritettu kuusiarvoisen kromin yhdisteisiin perustuvilla kylvyillä. Tähän sisältyy huomattavia haittoja, joita ei esiinny kolmiarvoisia kromiyhdisteitä käytettäessä. Niinpä kuusiarvoisia kromiyhdisteitä käytettäessä kylvyn tulee olla paljon korkeammassa lämpötilassa, esimerkiksi 40-60°C:ssa, kuin kolmiarvoisilla kromiyhdisteillä ja tämä aiheuttaa savua ja räiskeitä, jotka saattavat olla erittäin haitallisia työntekijöille. Kuitenkin kolmiarvoisten yhdisteiden käyttöön on tähän asti liittynyt haittoja, erityisesti niiden voimakas pyrkimys tuottaa väriä ja raidallisia päälysteitä ja koska ne eivät siedä kylvyssä epäpuhtausioneja, esimerkiksi Fe-, Ni-, Cu- ja Zn-ioneja, kylvyssä, joita saattaa syntyä päälystettävistä kappaleista ja /tai kun niitä siirretään esipäälystys- tai esikäsitteilykylvyistä. Lisäksi saosteiden sisäinen jännitys on suurempi käytettäessä kolmiarvoisia kromiyhdisteitä seos- saostukseen kuin kuusiarvoisia yhdisteitä käytettäessä, joten taipumus makrosäröilyyn on tällöin suurempi. Mikroaukkoisuudella on etunsa makrosäröilyyn verrattuna, ne esimerkiksi parantavat korroosion kestävyttä ja siten onkin erittäin toivottavaa saada aikaan päälysteitä, joissa on mikroaukkoja, esimerkiksi vähintään 250 säröä/lineaarinen senttimetri, englantilaisen standardin 1224 mukaan, tai 10 000 huokosta/10 mm². Kolmiarvoisen kromin käytössä on vielä etuna, että kyl-

py saattaa olla tehokas paljon pienempinä kromiväkevyyksinä kuin mikä tarvitaan kuusiarvoisia kromiyhdisteitä käytettäessä, mikä on paljon parempi useista syistä, esimerkiksi jäteveden laskemisen kannalta. Samoin kuusiarvoisia kromiyhdisteitä käytettäessä väliaikainen katkos virransyötössä aikaansaa harmaita saostumia, mitä ei esiinny kolmiarvoisia kromiyhdisteitä käytettäessä. Samoin kuusiarvoisia kromiyhdisteitä käytettäessä virrantiheyden arvo on paljon kriittisempi kuin kolmiarvoisilla yhdisteillä.

Erästä menetelmää hienojakoisen nikkelpäällysteen sähkösaostamiseksi kuvataan GB-patenttijulkaisussa 936 172 (CA-julkaisu n:o 689 276), jossa kylpy sisältää hienojakoisia inerttejä hiukkasia, jolloin syntyy mikrohuokoisuutta, kun se sen jälkeen päällystetään ohuella kromipäällysteellä, jolla on "huokoisuutta edistävä rakenne".

Mitä tulee rauta-kromi- ja rauta-kromi-nikkeliseosteisiin, tähän asiaan liittyviä patenteja ja julkaisuja on ollut paljon, mutta kaupallisesti edullista menetelmää markkinoitujen kromiseosteiden saostamiseksi kylvyillä, jotka sisältävät kolmiarvoista kromia, ei ole. Kolmiarvoisen kromin osalta on ehdotettu erästä menetelmää, joka perustuu erään englantilaisen yhtiön, Albright & Wilson Limitedin, kehittämään teknologiaan. Erästä tällaista menetelmää on kuvattu heidän US-patentissaan 3 954 574. Tämä menetelmä on kuitenkin erittäin herkkä nikkelin, kuparin, raudan ja sinkin aiheuttamalle liikaantumiselle. Sen herkkyysaste voidaan nähdä Albright & Wilsonin GB-patentista 1 558 760. Tämän patentin esimerkissä (1) todetaan, että kromisaosteessa esiintyi vika, kun elektrolyytissä oli liuenneena metallijäämiä, nikkeliä 134 ppm, kuparia 13 ppm, rautaa 193 ppm, sinkkiä 26 ppm. Vian määritettiin aikaisemman kokemuksen perusteella johtuvan rauta- ja nikkeliepäpuhtauksista. Kolmiarvoisen kromin likaantuminen näiden metallien vaikutuksesta on sellainen ongelma, että GB-patentista 1 558 760 on olemassa edelleenkehitetty versio, joka kattaa vesiliukoisen ferrosyanidin käytön elektrolyytin

käsittelyyn epäpuhtauksien eliminoimiseksi. On olemassa myös patentti n:o 1 558 769, joka sisältää edelleenkehitettyä testausten menetelmän, jolla tarkistetaan "vapaan" ferrosyanidin läsnäolo kolmiarvoisissa kromielektrolyyiteissä, koska se voi olla haitallista. Näiden metallien sietoaste näkyy Albright & Wilsonin nimellä Alecra III markkinoimasta kolmiarvoista kromia koskevan menetelmän teknisistä ohjeista. Niissä ilmoitetaan seuraavat maksimitoleranssit: kupari - maksimitoleranssi 20 ppm, sinkki - maksimitoleranssi 50 ppm, nikkeli - maksimitoleranssi 200 ppm, rauta - maksimitoleranssi 50^o ppm. Kunkin metalliepäpuhtauden sietoraja alenee, jos läsnä on muita likaavia metalleja. Kylpy ei siedä 20^o pp nikkeliä ja 50^o ppm rautaa.

Me olemme suorittaneet useita vuosia kestänyttä jatkuvaa intensiivistä tutkimusta ja sen tuloksena olemme keittäneet tämän keksinnön mukaisen menetelmän, jota voidaan käyttää kaupallisena pohjana kromiseostepäällysteiden valmistamisessa. Tämän keksinnön mukaisella menetelmällä saadaan sähkösaostettuja päällysteitä, jotka ovat ulkonäoltään tasaisen miellyttäviä monenlaisten erimuotoisten esineiden koko pinnalta ja jotka tarttuvat hyvin alustaan ja kestävät hyvin korroosiota, ja joissa kylpy kestää hyvin metallien aiheuttamaa likaantumista, joiden valmistuksessa käytetään alhaisia kylpylämpötiloja ja joiden valmistusaika on lyhyt. Kylvyt kestävät erinomaisesti kahta yleisintä likaavaa metallia eli nikkeliä ja rautaa, koska ne ovat perusedellytys elektrolyytille. Nikkeliä tulee elektrolyytin siirtämisestä edeltävästä nikkelipäällystysmenetelmästä; rautaa taas liuenneista komponenteista, joita on saattanut pudota päällystystelineistä kromipäällystysvaiheen aikana ja metallista, jota on liuennut päällystämättömistä alueista esimerkiksi putkikomponenttien sisältä.

Kompleksienmuodostusaineiden käyttö aiheuttaa sekin ongelmia. Esimerkiksi useimmilla kompleksienmuodostusaineilla on ensisijainen komplekseja muodostava vaikutus johonkin metalleista Cr, Fe, Ni, Co. Kompleksienmuodostustehokkuus vaihte-

lee huomattavasti kylvyn pH-arvon vaihtelun mukaan. Sopivien komplekseja muodostavien aineiden valinta vaikuttaa sähkösaostetun päällysteen koostumukseen ja siihen, missä määrin jokin haluttu koostumus voidaan säilyttää kaupallisessa sähkösaostuksessa kysymykseen tulevan virrantiheysalueen puitteissa. Lisäksi vaikeuksia syntyy sähkösaostetun päällysteen koostumuksen vaihtelusta kunkin päällystetyn artikkelin pinnassa, jolloin jokin alue voi olla vähemmän korroosiota kestävä kuin jokin toinen alue.

Olemme suorittaneet monia kokeita sähkösaostetuilla lejeeringeillä, jotka sisältävät yli 50 % rautaa yhdessä eri määrinä esiintyvän kromin ja nikkelin kanssa, mutta olemme kuten muutkin kokeilijat joutuneet kokemaan suuria vaikeuksia pyrkiesämme täyttämään kaikki kaupallisesti kannattavalta operaatiolta vaadittavat edellytykset. Seosteiden sisäinen jännitys on korkea, mikä johtaa makrosäröilyyn ja syöpymiseen ja koostumus vaihtelee laajoissa mitoissa pH-arvon ja virrantiheyden vaihtelujen vaikutuksesta.

Olemme nyt keksineet menetelmän, jolla kaikki nämä vaikeudet voitetaan ainakin siinä määrin, että sillä saadaan aikaan kaupallisessa mittakaavassa erittäin tehokas sähköpäällystys.

Tämän keksinnön mukaan alustaan tehdään nikkelipäällystys, jolle saostetaan seosta, joka sisältää 51-75 % kromia, 5-15 % nikkeliä ja/tai kobolttia, loppuosan ollessa rautaa. Hyväksi todettu kromilejeerinkikoostumus on 55-65 % kromia, 6-10 % nikkeliä ja loput rautaa.

Olemme todenneet, että tällaisen koostumuksen sisäinen jännite on pieni, se kestää hyvin korroosiota ja se pysyy muodoltaan ja kooltaan kovin monenlaisten esineiden koko pinnassa, huolimatta hyvinkin laajasta virrantiheyden vaihtelusta, pH:n vaihtelusta alueella 1,5-3,0 ja kylpylämpötilan vaihtelusta alueella 18-35°C.

Kromipitoisen elektrolyytin koostumus tulee valita sellaiseksi, että sähkösaostettua päällystettä saostuu vaadittu koostumus, ja sen tulisi sisältää sopivasti valittua kompleksinmuodostusainetta, jotta kaikki metalli-ionit liuoksessa muodostaisivat komplekseja.

Nikkelipäällystys voi olla yksinkertainen nikkelikerros tai yhdistelmäkerros, esimerkiksi pylvästyyppinen nikkelikerros, joka on valmistettu rikkiyhdisteettömästä kylvystä, jota seuraa suomumainen nikkelikerros, joka on valmistettu yhden rikkiyhdisteen sisältävästä elektrolyytistä. Sopivia elektrolyyttejä on kuvattu UK-patenttijulkaisussa n:o 1 485 665.

Esimerkki 1

Ammoniumkloridi	100 g/l
Boorihappo	30 g/l
Kromikloridi (Cr metallina)	20 g/l
Nikkelisulfaatti	3 g/l
Ammoniumsulfaatti	30 g/l
Ferroammoniumsulfaatti	3,5 g/l
Oksaalihappo	50 g/l
pH 2,5	
Lämpötila 25°C	
Virrantiheys 200 A/neliöjalka	
Koenäyte: Cr 56 %, Ni 10 %, Fe 34 %.	

Esimerkki 2

Ammoniumkloridi	100 g/l
Boorihappo	30 g/l
Kromikloridi (Cr metallina)	20 g/l
Nikkelisulfaatti	3 g/l
Ammoniumsulfaatti	30 g/l
Ferroammoniumsulfaatti	3,5 g/l
Viinihappo	25 g/l
Natriumglukonaatti	25 g/l

pH 2,5

Virrantiheys 200 A/neliöjalka

Lämpötila 25°C

Koenäyte: Cr 53 %, Ni 12 %, Fe 35 %.

Esimerkki 3

Ammoniumkloridi	150 g/l
Boorihappo	40 g/l
Kromikloridi (Cr metallina)	16 g/l
Nikkelisulfaatti	4 g/l
Ammoniumsulfaatti	35 g/l
Ferroammoniumsulfaatti	2 g/l
Glykoli happo	50 g/l

pH 2,5

Lämpötila 22°C

Virrantiheys 200 A/neliöjalka

Koenäyte: Cr 54 %, Ni 12 %, Fe 34 %.

Esimerkki 4

Ammoniumkloridi	150 g/l
Boorihappo	40 g/l
Kromikloridi (Cr metallina)	16 g/l
Nikkelisulfaatti	4 g/l
Ammoniumsulfaatti	35 g/l
Ferroammoniumsulfaatti	2 g/l
Viini happo	25 g/l
Natriumglukonaatti	25 g/l

pH 2,5

Lämpötila 22°C

Virrantiheys 200 A/neliöjalka

Koenäyte: Cr 57 %, Ni 9 %, Fe 34 %.

Seospäällysteen kromipitoisuutta voidaan lisätä nostamalla elektrolyytin kromimetallipitoisuus arvoon 24-30 g/l, alentamalla pH arvoon 2,2 ja suurentamalla päällystykseen käytettävä virrantiheys 300 ampeeriin/neliöjalka.

Edelleen olemme todenneet, että synergistinen vaikutus saadaan aikaan käyttämällä nikkeli- ja kromipitoisten seosteiden saostamista, tämän vaikutuksen ilmetessä mikroaukkojen hämmästyttävänä hienoutena ja makrosäröilyn eliminoitumisena, jolloin päällysteen sisäinen jännitys heikkenee.

Tällä tavoin saadaan sisäinen jännite heikentymään siinä määrin, että saadaan päällysteitä, joita voidaan käytössä verrata kiinteisiin ruostumatonta terästä oleviin esineisiin, yhdistyneenä päällysteen pysyvään hyvään laatuun ja ulkonäköön koko alustan pinnan osalta.

Upottamalla välissä nikkeli-hiukkaselektrolyyttiin ennen tämän keksinnön mukaista kromiperustaisella seosteella saostamista saadaan aikaan hyvä mikroaukkoisuus laajalla paksuusalueella, 0,000015"-0,0001", ilman makrosäröilyä.

Kun käytetään nikkeli-päällystettä, jonka jälkeen suoritetaan päällystäminen nikkeli-hiukkaselektrolyytissä ennen kromilejeerinkisaostusta, nikkeli- ja nikkeli- ja kromilejeerinkiyhdistelmäpäällysteellä on paljon alhaisempi sisäinen jännitys kuin samalla seosteella, kun nikkeli-hiukkaskerros jätetään pois.

Lejeerinkipäällyste voi olla 0,00001-0,0001 tuumaa ja nikkeli- ja kromipäällyste voi olla 0,0003-0,003 tuumaa paksu joko yksinkertaisena kerroksena tai yhdistelmäkerroksina.

Riippuen nikkeli-seosteiden, joita käytetään perusmetallialustan päällystämiseen, paksuudesta eli onko se 0,0003" vai paksumpi joko yksinkertaisena nikkeli-päällysteenä tai yhdistelmäpäällysteenä, korroosion kestävyyttä saadaan muutetuksi metallurgisen ruostumatottoman teräksen korroosion kestävyydestä metallurgisen ruostumatottoman teräksen korroosion kestävyyttä parempaan arvoon, kun mainituille nikkeli-päällysteille levitetään kromilejeerinkisähkösäe, edellyttäen, että nikkeli-päällyste ennen ruostumatonta lejeerinkiä olevaa päällystystä sisältää samalla kertaa saostettuja inerttejä hiukkasia. Päällysteiden korroosion

kestävyys mitataan käyttämällä 18Cr/8Ni -kromilejeerinkiä vertailupäällysteellä altistamalla se suolaruiskutukseen ja nopeutettuun kuparисуolaruiskutukseen (CASS).

Kun oli todettu, että kromilejeerinkipäällysteellä nikkelisähkösäostuskerrokseen päällä saadaan aikaan yhtä hyvä tai joissakin tapauksissa parempi korroosion kestävyys kuin metallurgisella ruostumattomalla teräksellä, suoritettiin lisäkokeita käyttämällä nikkelirautapäällysteitä. US-patentissa 3 795 591 selitetään erästä nikkelirautasäostusmenetelmää.

Kun levitetään nikkelirautayhdistelmäpäällysteitä, ensimmäinen päällyste on kuten nikkeliyhdistelmäjärjestelmässäkin valmistettava kylvystä, jossa ei ole rikin oksideja. Eräs sopiva kylpy on esitetty US-patentissa 3 795 591, palsta 8, rivit 20-25. Käyttämällä tämänlaatuista kylpyä yhdistelmäjärjestelmä jollaisista käytetään kaikissa nikkelisäostusjärjestelmissä, voidaan toteuttaa pelkästään säostamalla nikkelirautaa elektrolyytteistä, joissa ei ole rikin oksideja, ja sen jälkeen säostamalla nikkelirautaa elektrolyytteistä, jotka sisältävät rikin oksideja joko inerttien hiukkasten kanssa tai ilman niitä. Edellyttäen, että kerros, joka sisältää edeltää kromilejeerinkipäällystettä, sisältää samanaikaisesti säostettuja inerttejä hiukkasia, todettiin samankaltaisia tuloksia korroosion kestävyudessa, kun näiden nikkelirauta-alustojen päälle levitettiin kromilejeerinki koko nikkelijärjestelmässä.

Lisäksi voidaan käyttää kaikkien nikkelirautajärjestelmien seosta ja sitten päällystää kromilejeeringillä. Jälleen saatiin samankaltainen korroosion kestävyys. Suoritettiin kokeita käyttämällä nikkelirautaa ja sen jälkeen nikkelirautapäällystystä plus kromilejeerinkiä ja nikkelirautapäällystystä ja sen jälkeen nikkelirautaa plus kromilejeerinkiä, jolloin tyydyttävä korroosion kestävyys saatiin kaikissa tapauksissa edellyttäen, että nikkelirautanikkelipäällyste ennen kromilejeerinkipäällystettä sisältää inerttejä hiukkasia.

Eräs vaihtoehto sille, että perusmetallialustaan sähkösaostetaan nikkeli- ja nikkelirautapäällystys ennen kromilejeeringillä päällystämistä, on päällystää se kemiallisesti valmistetulla nikkelifosforilejeeringillä, jonka periaatteet on kuvattu US-patentteissa 2532 283, 2 658 841, 2658 842, 2690 401 ja 2 690 403 ja jotka ovat varsin tunnettuja alalla.

Samalla tavoin yli 0,0005" paksuisilla, esimerkiksi 0,0005-0,001" paksuisilla päällystetillä, jotka valmistettiin käyttämällä näitä menetelmiä ja sen jälkeen päällystettiin kromilejeeringillä, todettiin jälleen erinomaisen korroosion kestävyys.

Tätä keksintöä käyttämällä voidaan valmistaa kromilejeerinkisähkösaosteita, jolloin saadaan, kun nikkelin, nikkeliraudan, nikkelifosforin päälle kaikissa menetelmissä voidaan saostaa samanaikaisesti inerttejä hiukkasia viimeisessä nikkelipitoisessa päällysteessä ennen kromilejeerinkipäällystystä, jännitteetömiä päällysteitä, joiden korroosion kestävyys on hyvä. Nikkelipäällysteeseen tulee aina sisältää vähintään 60 % nikkeliä.

Esimerkki elektrolyytistä, jota käytetään inerttejä hiukkasia sisältävän satiinityyppisten nikkelipäällysteiden aikaansaamiseksi:

Nikkelisulfaatti	100 - 300 g/l
Nikkelikloridi	30 - 250 g/l
Boorihappo	30 - 40 g/l
Allyylisulfonihappo	0,5 - 3,0 g/l
o-bentsoyylisulfonamidi	1 - 2 g/l
p-tolueenisulfonamidi	1 - 2 g/l
2-butyynioksi-1,4-dietoksietaanidisulfonihappo	0,1 - 2,0 g/l
Lämpötila	huoneenlämpötila - 71°C
Ilma tai mekaaninen sekoitus	
pH	3,5 - 5,2
Hiukkasia, esim. kaoliinia	10 - 200 g/l.

Kuten edellä mainittiin, GB-patentti 936 172 ja CA-patentti 689 276 kuvaavat hienojakoisten inerttien hiukkasten käyttä-

mistä nikkelisähkösaostuspäällystyksessä joko satiimimaisen pinnan tai mikrohuokosten (erotuksena mikrosäröilystä) aikaansaamiseksi kromipäällystekerroksessa. Tätä ei kuitenkaan millään tavoin esitetä ratkaisuna kysymykseen kromilejeerinkipäällysteiden sisäisestä jännitteestä. Oli nimittäin erittäin yllättävä havainto, että käyttämällä inerttejä hiukkasia nikkelialuspäällysteessä kromilejeerinkipäällysteissä esiintyi vähemmän jännityksiä ja niissä ei ollut makrosäröilyä ja siten ne pysyivät lujasti alustassa ja että päällystetyllä substraattilla olisi samat korroosion kestävyysominaisuudet kuin kiinteällä ruostumatonta terästä olevalla esineellä.

Inerttien hiukkasten laatu ja määrä voi kuitenkin kromilejeeringin alle tulevassa nikkelisähkösaostuksessa olla sama kuin edellä mainituissa aikaisemmissa

Nikkeliä olevan aluskerroksen tunnetun käytön yhteydessä yhdessä hiukkasten kanssa ei ole millään tavoin ehdotettu, että sillä saavutettaisiin jännityksen heikentyminen, joka johtaisi makrosäröilyn eliminoitumiseen kromilejeerinkikerroksessa.

Liukoista ferrosyanidia (esim. kaliumferrosyanidia) on joskus hyödyllistä käyttää kylpyyn patenttijulkaisussa n:o 1 558 760 mainittuina määrinä, esim. noin 0,5-1,5 ml, esimerkiksi 1 ml, noin 15-25 paino-%, esim. 20 paino-% ferrosyanidiliuosta kylpylitraa kohti jokaista 50 ppm metalliepäpuhtausjäämää, kuten sinkkiä ja kuparia, kohti. Kaupallisessa mittakaavassa tämän testaaminen ei ollut kuitenkaan tarpeen.

Kaupalliset vaatimukset tälle teknologialle ovat:

1. Päällyste on kiiltävänä puhtaana pintana esineen kaikilla merkittäväillä pinnoilla ilman mustahkoja raitoja ja se muistuttaa ulkonäöltään ruostumatonta terästä.
2. Päällystysaika on kohtalaisen lyhyt, esimerkiksi sopivan paksuisella kuten vähintään 0,0001" paksuisella kromilejeerinkipäällysteellä korkeintaan 10 minuuttia.

3. Virrantiheys ei ylitä 30 ampeeria/neliödesimetri keskimääräisenä virrantiheytenä.
4. Kylvyn lämpötila on korkeintaan 35°C.
5. Sähkösaostuskylvyn päällystysteho jatkuu ilman jatkuvaa valvontaa vähintään kaksi vuorokautta tarvitsematta säädellä kylvyn koostumusta ja jopa niinkin kauan kuin seitsemän vuorokautta.
6. Päällysteessä ei ole makrosäröilyä ja mieluiten sen mikrohuokoisuus on noin 10 000 huokosta/100 mm².
7. Päällysteessä on suunnilleen samat määrät aineosia koko alustan päällystetyllä pinnalla edellyttäen että minimivirrantiheys ei merkittäväällä virta-alueella laske alle 15 ampeerin/neliödesimetri.

Tähän asti kromisähköpäällystyksessä tavallisesti käytetyt kuusi-arvoiset kromiyhdisteet olivat CrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ja $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Tämän keksinnön osalta kaikissa esimerkeissä kromiyhdisteet ovat kolmiarvoisia, esim. Cr_2^{3+} , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ja $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Tämän keksinnön mukaiselle kromilejeerinkipäällysteelle sopii hyvin muodostaa passivoiva päällystyskerros, joka voidaan tehdä upottamalla päällystetyt esineet noin 1-2 minuutiksi kalium- tai natriumdikromaatin vesiliuokseen, jonka pH on 3-5, esim. 4, ja lämpötila 30-50°C, esim. 40°C, virrantiheyden ollessa noin 30-50 ampeeria/neliöjalka, esim. 40 ampeeria/neliöjalka (3,24-5,4, esim. 4,32 ampeeria/dm).

Substraatti on yleensä rautaa tai terästä, esimerkiksi valanta-terästä, mutta muitakin substraatteja ja voidaan päällystää.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä substraatin päällystämiseksi, t u n n e t t u siitä, että se varustetaan nikkelipäällysteellä, jonka päälle sähkösaostetaan lejeerinkiä, joka muodostuu 51-75 %:sta kromia, 5-15 %:sta nikkeliä ja/tai kobolttia lopun ollessa rautaa,
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kromia on 55-65 %, nikkeliä 6-19 %, loput rautaa.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä että nikkelipäällyste on pylvästyypistä nikkeliä oleva yhdistelmäkerros, jonka jälkeen tulee suomumaista nikkeliä oleva kerros.
4. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nikkelipäällyste sisältää myös rautaa tai fosforia.
5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nikkelipäällyste sisältää inerttejä hiukkasia.
6. Jonkin patenttivaatimuksista 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kromilejeerinkipäällyste on 0,0001-0,001 tuumaa ja nikkelipäällyste on 0,0003-0,003 tuumaa paksu.
7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kromipäällyste valmistetaan elektrolyyttikylvystä jossa kromi on kolmiarvoisessa muodossa.
8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että päällystetty substraatti käsitellään kalium- tai natriumdikromaattiliuoksessa, jonka pH on 3-5, 30-50°C:n lämpötilassa, virrantiheyden ollessa 30-50ampeeria/neliöjalka.

9. Jonkin patenttivaatimuksista 1-8 mukaan valmistettu esine.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

MF

WO

82/03095 (C25D3/56)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 9, 11222,
NOV. 1979, ABSTRACT NO. 184042 d

20.7.87

Allekirjoitus