



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.03.76 (P. 188234)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.12.77

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1980

Int. Cl.² C23F 7/08

Twórcy wynalazku: Radosław Czub, Zbigniew Głowinkowski, Dariusz Paul, Stanisław Stężala

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Mechanizacji Produkcji Zwierzęcej „MEPROZET”, Gdańsk (Polska)

Sposób bezprądowego nakładania powłok fosforoniklowych

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób bezprądowego nakładania powłok fosforoniklowych przy okresowym uzupełnianiu wyczerpujących się podstawowych składników kąpeli zawierających podfosforyn sodowy i chlorek niklowy z dodatkiem mleczanu sodowego, cytrynianu sodowego i kwasu aminooctowego jako związków buforujących kompleksujących.

W znanych i stosowanych sposobach proces niklowania chemicznego przy okresowym lub ciągłym uzupełnianiu wyczerpujących się składników kąpeli prowadzi się przy wąskim zakresie roboczym pH kąpeli na przykład 4,3—4,6 co warunkuje konieczność częstych pomiarów pH i częstej regulacji kwasowości kąpeli.

Podwyższanie pH powyżej jego górnej roboczej granicy powoduje najczęściej w takich kąpielach ich zmętnienie i rozkład. Obniżenie pH poniżej jego dolnej roboczej granicy powoduje poważne zmniejszenie prędkości nakładania powłok. W znanych procesach niklowania ciągłego, regenerację przeprowadza się w temperaturach nie przekraczających 65°C. Powoduje to konieczność stosowania dodatkowych urządzeń schładzających i podgrzewających kąpiele ponieważ temperatura robocza takich kąpeli wynosi 90—95°C.

Wyszczególnione ograniczenia technologiczne wymagają stosowania skomplikowanych urządzeń co z kolei ogranicza możliwość szerokiego produkcyjnego stosowania procesu niklowania chemicznego.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu bezprądowego nakładania powłok fosforoniklowych przy okresowym uzupełnianiu wyczerpujących się podstawowych składników

2 kąpeli przystosowanej do pracy przy pH od 4,5—6, w którym zmniejszy się częstotliwość regulacji pH kąpeli oraz umożliwi okresowe uzupełnienie wyczerpujących się podstawowych składników kąpeli nie wcześniej niż po dwóch godzinach pracy w temperaturze do 85°C co nie wymaga znacznego schładzania kąpeli.

Nieoczekiwany efekt stabilności kąpeli nawet przy regeneracji jej podstawowych składników w temperaturze powyżej 75°C uzyskano dzięki jednoczesnemu zastosowaniu 10 jako związków buforujących i stabilizujących mleczanu sodowego, cytrynianu sodowego i kwasu aminooctowego przy zachowaniu ich wzajemnego stosunku molowego obliczonego dla bezwodnych soli tych związków w granicach 0,1—0,4; 0,01—0,04; 0,01—0,1 i przy obciążeniu kąpeli 15 0,4—1 dm³/l. Stwierdzono, że zwiększenie obciążenia powyżej 1 dm³/l gwałtownie obniża stabilność kąpeli.

Dalszym nieoczekiwanym efektem zastosowania kąpeli zawierających mieszaninę związków buforująco-kompleksujących według wynalazku jest ustalenie, że jakość powłok 20 nakładanych przy ustalonych parametrach poprawia się w miarę zmniejszania częstotliwości regulacji pH i uzupełniania wyczerpujących się składników kąpeli. Jako optymalny czasokres wykonywania tych czynności określono częstotliwość równą 2 godziny. Dalsze wydłużanie czasu 25 kresu regeneracji kąpeli powoduje gwałtowne obniżanie jej stabilności.

Istotnym uproszczeniem sposobu według wynalazku jest przeprowadzanie regulacji pH na podstawie dokonanych 30 pomiarów kwasowości kąpeli wykonywanych na roboczo po każdych kolejnych dwóch godzinach pracy. Sposób

pozwała na przynajmniej 12 godzinną pracę kąpeli przy 5-krotnej regeneracji co w zależności od obciążenia kąpeli umożliwia nakładanie powłok fosforoniklowych ze średnią prędkością 7,5—15 $\mu\text{m}/\text{godz}$.

Stosowanie analizowanego sposobu wymaga znacznie mniej skomplikowanych urządzeń od dotychczas użytkowanych w znanych technologiach.

Przykład składu kąpeli oraz sposobu jej nakładania przy okresowej regeneracji wyczerpujących się podstawowych składników.

Kąpiel o składzie wagowym

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	— 20 g/l
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	— 23 g/l
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	— 5 g/l
NH_4Cl	— 10 g/l
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ (80 %-owy)	— 34 g/l
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	— 10 g/l
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	— 0,0005 g/l
Pb CO_3	— 0,0005 g/l
Zwilżacz (np. alfenol)	— 0,05 g/l

Wartość wyjściowa $\text{pH} = 5$ a temperatura robocza kąpeli wynosi 95°C . W kąpeli o powyższych parametrach zanurza się odpowiednio przygotowane elementy stalowe w takiej ilości aby stosunek sumarycznej powierzchni niklowanych jednocześnie elementów do objętości kąpeli, zwany obciążeniem kąpeli wynosił $\frac{S}{V} = 0,5 \text{ dm}^2/\text{l}$.

W trakcie pierwszych dwóch godzin niklowania kontroluje się tylko temperaturę kąpeli utrzymując ją w zakresie $92\text{—}96^\circ\text{C}$. Po dwóch godzinach takiego prowadzenia procesu uzyskuje się na niklowanych elementach równomierną powłokę o grubości $28\text{—}30 \mu\text{m}$ a pH kąpeli obniża się do wielkości $4\text{—}4,1$. Jeśli uzyskana grubość powłoki odpowiada wymaganej, niklowane elementy wyjmują się z kąpeli, a kąpiel doprowadza się do stanu wyjściowego poprzez regulację pH i uzupełnianie wyczerpujących się podstawowych jej składników. Jeśli chcemy uzyskać powłokę o większej grubości, czynności powyższe wykonuje się pozostawiając w kąpeli niklowane elementy.

W obu przypadkach kąpiel schładza się do temperatury

$80\text{—}85^\circ\text{C}$ po czym przeprowadza się kontrolę pH i dodaje się odpowiednią ilość 10% roztworu wodnego wodorotlenku sodowego podnosząc pH do wartości wyjściowej tj. $\text{pH} 5$. Z kolei uzupełnia się dwa podstawowe składniki kąpeli dodając kolejno 5,5 g/l $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a potem 5 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, które uprzednio rozpuszcza się w niewielkiej ilości wody destylowanej. Następnie podnosi się temperaturę kąpeli do jej wartości roboczej równej 95°C , po czym zanurza się do kąpeli nowe elementy do niklowania lub kontynuuje niklowanie pozostawionych w niej elementów, przyjmując za początek nowego dwugodzinnego cyklu moment uzyskania przez kąpiel temperatury 92°C . Po następnych dwóch godzinach operacje związane z regulacją pH i regeneracją podstawowych składników kąpeli powtarza się na nowo. W powyższy sposób można przeprowadzić przynajmniej 5 regeneracji kąpeli z czego wynika możliwość sumarycznej pracy kąpeli przez 12 godzin. Kąpiel można regenerować również po schłodzeniu jej do temperatury otoczenia, co może mieć miejsce w przypadkach okresowej pracy kąpeli przez kilka dni. W każdym przypadku po 12 do 14 godzinach wypłacowanej kąpeli należy usunąć i na jej miejsce przygotować nową.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób bezprądowego nakładania powłok fosforoniklowych przy okresowym uzupełnianiu wyczerpujących się podstawowych składników kąpeli zawierających podfosforyn sodowy i chlorek niklowy oraz jako związki buforujące kompleksujące i stabilizujące mleczan sodowy, cytrynian sodowy i kwas aminooctowy, znamienny tymi, że niklowanie prowadzi się w kąpeli zawierającej mieszaninę trzech związków buforująco-kompleksujących przy zachowaniu wzajemnego stosunku molowego mleczanu sodowego, cytrynianu sodowego i kwasu aminooctowego obliczonego dla bezwzględnych soli tych związków jak $0,1\text{—}0,4 : 0,01\text{—}0,04 : 0,01\text{—}0,1$ przy zachowaniu obciążenia kąpeli w granicach od $0,4\text{—}1 \text{ dm}^2/\text{l}$, przy czym regulację pH i regenerację wyczerpujących się składników kąpeli przeprowadza się w temperaturze do 85°C po każdych kolejnych dwóch godzinach pracy kąpeli.