



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259491

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 25 D 3/56

(22) Přihlášeno 07 07 86

(21) PV 5151-86.W

(40) Zveřejněno 15 02 88

(45) Vydáno 14 04 89

(75)

Autor vynálezu

BEČKA MILOSLAV dr., LUČANY nad Nisou, BLÁŽEK ZDENĚK, HOUFEK JIŘÍ ing.,
JABLONĚC nad Nisou, HROUDOVÁ MIROSLAVA, STRUHAŘOV, KÜHNL ZBYNĚK ing.,
PRAHA, NOVOTNÝ MILOŠ ing., ŘÍČANY, ZÁRUBA JIŘÍ, PRAHA, ŽABKOVÁ MILADA,
RYCHNOV nad Kněžnou

(54) Galvanická lázeň pro vylučování slitiny železa s niklem

Galvanická lázeň pro vylučování slitiny železa s niklem a/nebo kobaltem. Lázeň je stabilizovaná anionty kyseliny beta-glukoheptonové, a/nebo boresteru kyseliny beta-glukoheptonové, které komplexují ionty železa a současně mají pufráčnický účinek. Jejich koncentrace v lázni je 1 až 100 g/l.

Vynález se týká galvanické lázně pro vylučování slitiny železa s niklem, kobaltem, nebo také s niklem i kobaltem.

Dosud známé galvanické lázně pro vylučování slitin železa s niklem, s kobaltem, nebo s niklem i kobaltem, jsou zaměřené na technické, nebo dekorativní použití. Na rozdíl od technické aplikace, kde jsou významné pouze vlastnosti mechanické a korozní, se pozornost při dekorativním použití soustřeďuje na lesk a vyrovnání povrchu, při optimálních mechanických vlastnostech, duktilitě, vnitřním pnutí i korozních vlastnostech povlaku. Protože se lesklé povlaky tvoří z lázní, které mají pH 2,8 až 4, to znamená za podmínek, kdy Fe^{2+} snadno oxiduje a kdy v oblasti blízké katodové dvojvrstvě může vlivem zvýšení pH probíhat snadná, hydrolýzou urychlená, oxidace akvaiontů Fe^{2+} , je nezbytná jejich stabilizace v roztoku. V lázních, které obsahují obvykle kyselinu boritou jako pufrační látku, jsou jako stabilizátory lázně aplikovány komplexanty železa.

Komplexanty nejen potlačují hydrolýzu iontů Fe^{2+} i Fe^{3+} , ale také omezují vliv balastního Fe^{3+} na polarizaci katody při nízkých proudových hustotách. V případě, že stabilita komplexů Fe^{3+} je výrazně vyšší než komplexů Fe^{2+} , je ale podpořena nežádoucí oxidace Fe^{2+} iontů. Dosud používané komplexanty jsou organické hydroxykyseliny, nebo polyhydroxysloučeniny a jejich estery s kyselinou boritou, a mají současně výrazný pufrační účinek. Jako stabilizační přísady byly například použity: kyselina askorbová, kyselina isoaskorbová, kyselina citronová, kyselina vinná, kyselina glukonová, kyselina salicylová, kyselina glykolová, dále sorbit, manit a řada dalších cukrů. Z uvedených látek jsou nejčastěji doporučovány citrany, vinany a glukonany.

Uvedené sloučeniny tvoří komplexy nejen s Fe^{2+} , ale také příliš pevné komplexy s Fe^{3+} a Ni^{2+} . Stabilita komplexů vzrůstá se zvýšením pH a důsledkem je omezení koncentrace pufroujícího aniontu a posun vylučovacího potenciálu komplexně vázaného kovu do negativnější oblasti proti akvaiontům. Tím dochází k vytváření galvanických povlaků, nejednotných svým složením i vzhledem.

Zmíněným nedostatkem se vyznačují zvláště citrátové komplexy. Čs. patentem č. 187 432 bylo navrženo použití kyseliny glukohexonové a jejích iontů. Vynález nerozlišuje konfiguraci alfa- a beta-formy kyseliny glukohexonové. V odstavci 4, řádek 53 až 56, je uvedeno, že je doporučená krystalická, komerčně snadno dostupná forma. Jak vyplývá z odborné literatury (Bellstein H 3, 572; E I, 3, 199; E II, 3, 374; E III, 3, 264; E. Fischer: Ann. 270, 64 (1892); H. Kiliani: Ber. 19, 770 (1886)), je touto formou alfa-glukohexonan sodný, vyznačený nižší rozpustností, proti beta-formě. Z této vlastnosti vyplývá snadná separovatelnost, a tím i obchodní dostupnost alfa-formy.

Z reakčního roztoku po proběhnutí kyanhydrinové syntézy, za účasti glukózy a kyanidu sodného, se prostou krystalizací oddělí alfa-glukohexonan sodný. Vysoce rozpustná beta-forma zůstává v matečném roztoku a převedení do krystalického stavu je spojeno s použitím vysoce náročných preparativních postupů. Rozdíl v rozpustnosti obou forem se týká také sloučenin od nich odvozených, například esterů s kyselinou boritou, a komplexů s Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} . V galvanických lázních se tvoří při použití alfa-glukohexonanu sodného omezeně rozpustné sraženiny, které obsahují 10 až 13 % niklu a železa, zbytek je tvořen aniontem alfa-glukohexonan borester.

Koprecipitace těchto sloučenin do galvanického povlaku znamená nejen snížení lesku vyloučené slitiny, ale také "výkvět" nekovových sloučenin na povrchu kovů po usušení, nebo po delším působení atmosféry. "Výkvět" oxidu železitého se také projevuje roztroušenými body barvy rzi. Snížený lesk povlaků je nutné kompenzovat zvýšením obsahu leskutvorných přísad a jejich přidáváním v průběhu galvanického pokovování.

Tyto nevýhody odstraňuje vynález, jehož předmětem je galvanická lázeň pro vylučování slitiny železa s niklem, kobaltem, nebo také s niklem i kobaltem, tvořená sloučeninami dvojevalentního železa, niklu a/nebo kobaltu, kyselinou boritou, nebo také organickými přísadami

první, nebo také přísadami druhé třídy a jehož podstata spočívá ve stabilizační přísadě, tvořené anionty kyseliny beta-glukoheptonové, nebo boroesteru kyseliny beta-glukoheptonové, a že tyto anionty jsou do lázně přidávány ve formě kyseliny, nebo alkalické soli, a/nebo sloučeniny Fe^{2+} , Ni^{2+} , nebo také Co^{2+} , a jejich koncentrace v lázni je 1 až 100 g/l.

Sloučeniny, odvozené od beta-glukoheptonanu, jsou dokonale rozpustné. Při jejich aplikaci nedochází ke vzniku koprecipitujících balastů a k "výkvětům" tak, jako při použití alfa-glukoheptonanu. Rovněž spotřeba leskutvorných přísad je výrazně menší a jejich nasazovací koncentrace není odvislá od koncentrace stabilizační složky. Beta-glukoheptonany jako stabilizační přísady jsou aplikovány v galvanických lázních pro vylučování jak dekorativních, lesklých, tak i techniky užívaných slitin železa s niklem a/nebo také kobaltem. V lázních podobného základního složení jsou odcnylky ve struktuře povlaku dirigovány volbou druhu a koncentrace přísad první a druhé třídy. Matné, měkké povlaky jsou pak docilované v lázních, ve kterých jsou přísady druhé třídy, nebo také první třídy vypuštěny.

Lázně mají obecné složení:

Rozsah koncentrací (g/l)	Výhodná koncentrace (g/l)	Složka
20 až 100	35 až 45	Ni^{2+} , nebo také Co^{2+} ve formě síranů, nebo chloridů, nebo bromidů, nebo amidosulfonátů, nebo fluoroborátů
1 až 40	2 až 4	Fe^{2+} ve formě síranů, nebo chloridů
30 až 60	45	kyselina boritá
1 až 20	10	přísady první třídy, vyznačené skupinami $=\text{C}-\text{SO}_2$; $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{SO}_2^-$; $\text{C}=\text{C}-\text{SO}_2^-$, například sacharin, allylsulfonan sodný
0,01 až 0,5	0,03 až 0,1	přísady druhé třídy, vyznačené acetylenickou vazbou $\text{C}\equiv\text{C}$, pyridinickým dusíkem $-\text{C}=\text{N}-$; nitrilovou skupinou $-\text{C}\equiv\text{N}$, nebo sloučeniny síry $-\text{N}-\text{C}=\text{S}$, například acetylenické aminy a acetylenické alkoholy, odvození ethery N-alkyl chinolinium bromid, polyakrylamid
0,01 až 2	0,01 až 0,3	tensidy, například di-n-hexyl-sulfantantaron sodný, n-oktyl-ethersulfát
1 až 100	10 až 30	beta-glukoheptonan sodný, a/nebo borester beta-glukoheptonan

Zlepšení stability lázní přináší také nižší pevnost komplexů Fe^{3+} s beta-glukoheptonanem, proti alfa-formě. V důsledku slabších komplexů Fe^{3+} je pomalejší oxidace Fe^{2+} . K rychlému ustavení rovnovážných podmínek v lázni, a to jak formy stabilizátoru, tak i hodnoty pH, dochází, použije-li se beta-glukoheptonan ve formě esteru s kyselinou boritou. Nejvýhodnější koncentrace beta-heptaglukonanových iontů a jejich esterů s H_3BO_3 v lázních pro vylučování lesklých povlaků Ni-Fe je 10 až 30 g/l. Pro získání vhodných vylučovacích podmínek a kvalitních vrstev slitiny Ni-Fe je přípustný stupeň znečištění kyselinou alfa-glukoheptonovou ve výši 10 až 20 % z celkového obsahu glukheptonanu.

Obecně nemá být koncentrace alfa-glukoheptonanu vyšší než 2 g/l. Beta-glukoheptonan sodný požadované technické čistoty se získá rafinací matečných roztoků po krystalizaci alfa-glukoheptonanu sodného, nebo také usměrněním procesu kyanhydrinové syntézy ve smyslu preferovaného vzniku beta-formy. Čištění produktu, nebo také reakční směsi, je nezbytné z důvodu negativního vlivu organických nečistot na proces galvanického vylučování. Bylo prokázáno, že dosažení galvanických povlaků, které jsou rovnoměrného složení a vzhledu v celém rozsahu pracovních

proudových hustot, je podmíněné odstraněním hnědě zbarvených, dosud nedefinovaných, vedlejších produktů kyanhydrinové syntézy.

Výhody vynálezu jsou znázorněny dále uvedenými příklady, kterými není vynález ani omezen, ani vyčerpán.

P ř í k l a d 1

Byla připravena lázeň k vylučování lesklé slitiny železa s niklem, která měla složení:

Ni ²⁺ jako síran a chlorid	45	g/l
Fe ²⁺ jako síran	2,5	g/l
Cl ⁻	20	g/l
kyselina boritá	45	g/l
alfa-glukoheptonan sodný	25	g/l
sacharin	4	g/l
allylsulfonan sodný	6	g/l
ethylenglykolmonopropargylether	0,03	g/l
pH	3,2	

Lázeň byla používána při teplotě 60 °C, při proudové hustotě katodické 4 A/dm², jako střední hodnotě. Získané povlaky byly lesklé při optimálních provozních hustotách a na málo členitých výrobcích. U členitých výrobků, například kovové síťoviny, docházelo na místech nižší proudové hustoty k vylučování drsných, tmavých povlaků. Získání vzhledných povlaků při stejných pracovních podmínkách bylo docíleno zvýšením koncentrace ethylenglykolmonopropargyletheru na 0,08 g/l. V provozu lázně bylo nutné doplňovat 30 mg přísady na 1 A.h. Použití beta-glukoheptonanu stejné koncentrace umožnilo za dříve uvedených výchozích podmínek vylučování hladkých, vysoce lesklých povlaků v celém rozsahu proudových hustot, a to i u členitých výrobků. Spotřeba ethylenglykolmonopropargyletheru byla 6 mg na 1 A.h.

P ř í k l a d 2

Lázeň pro vylučování slitiny nikl-železo byla připravena postupným rozpouštěním dále uvedených složek ve vodě a v uvedeném pořadí:

síran nikelnatý	NiSO ₄ . 7 H ₂ O	120 g/l
chlorid nikelnatý	NiCl ₂ . 6 H ₂ O	120 g/l
kyselina boritá		45 g/l
borester kyseliny beta-glukoheptonové		
40% roztok		40 ml/l
síran železnatý	FeSO ₄ . 7 H ₂ O	20 g/l
sacharin		6 g/l
allylsulfonan sodný		4 g/l
diethylaminopropin		0,06 g/l
sodná sůl laurylethersulfátu		0,01 g/l

Lázeň připravená uvedeným způsobem poskytovala ihned po nasazení vysoce lesklé povlaky v celém oboru pracovních proudových hustot. Přípravek borester kyseliny beta-glukoheptonové příznivě ovlivnil rychlé ustavení hodnoty pH a plně potlačil hydrolýzu sloučenin železa, obvyklou po nasazení lázně.

P ř í k l a d 3

Lázeň pro vylučování slitiny Ni-CO-Fe pro technické účely byla připravena ze síranů kobaltu a niklu, bromidu, jako aktivátor anod byly dodány ve formě bromidu nikelnatého. Železo, jehož obsah ve slitině může být zvolen v rozsahu 15 až 40 %, bylo dávkováno jako komplex s beta-glukoheptonovou kyselinou s 10% přebytkem komplexantu proti teorii.

nikl	50	g/l
kobalt	12	g/l
železo	2-8	g/l
bromidy	6	g/l
kyselina boritá	40	g/l
oktylethersulfát, sodná sůl	0,05	g/l

Vylučované povlaky jsou dokonale tvárné, bez vnitřního prnutí. Chemicky jsou homogenní, bez koprecipitovaných nečistot.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Galvanická lázeň pro vylučování slitiny železa s niklem, kobaltem, nebo také s niklem i kobaltem, tvořená sloučeninami dvojvalentního železa a niklu a/nebo kobaltu, kyselinou boritou, nebo také organickými přísadami první, nebo také druhé třídy, vyznačená tím, že obsahuje stabilizační přísadu, tvořenou anionty kyseliny beta-glukoheptonové, nebo boresteru kyseliny beta-glukoheptonové, a že tyto anionty jsou do lázně přidávány ve formě kyseliny, nebo alkalické soli, a/nebo jako sloučenina Fe^{2+} , Ni^{2+} , nebo také Co^{2+} , a jejich koncentrace v lázni je 1 až 100 g/l.

2. Galvanická lázeň podle bodu 1, vyznačená tím, že mimo ionty kyseliny beta-glukoheptonové obsahuje i anionty kyseliny alfa-glukoheptonové v koncentraci nejvýše do 2 g/l.