

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **239005**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427186**

(22) Data zgłoszenia: **26.09.2018**

(51) Int.Cl.

C25D 3/12 (2006.01)

C23C 18/32 (2006.01)

(54) **Kąpiel do galwanicznego osadzania powłoki stopowej Ni-P oraz sposób otrzymywania powłok stopowych Ni-P na trudno spajalnych podłożach przewodzących**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
29.07.2019 BUP 16/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
25.10.2021 WUP 30/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

IRENEUSZ CIEPACZ, Wrocław, PL

ZBIGNIEW MIRSKI, Wrocław, PL

TOMASZ WOJDAT, Bogdaszowice, PL

**JACEK GRZEGORZ CHĘCMANOWSKI,
Brzeg, PL**

ŁUKASZ PORĄŻKA, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Anna Meissner

PL 239005 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kąpiel do galwanicznego osadzania powłoki stopowej Ni-P oraz sposób otrzymywania powłoki stopowej Ni-P na trudno spajalnych podłożach przewodzących, a w szczególności na podłożach z tytanu i jego stopów, stopów aluminium i magnezu oraz materiałach kompozytowych na bazie grafitu.

Stop Ni-P, otrzymywany sposobem według wynalazku, ma zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Może być zastosowany w galwanotechnice, jako powłoka techniczna niklowo-fosforowa o bardzo dobrych właściwościach antykorozyjnych i dużej odporności na ścieranie oraz w procesach budowy maszyn jako warstwa pośrednia w procesach lutowania miękkiego i twardego materiałów trudno spajalnych, takich jak: kompozyty grafitowe, stopy aluminium, tytanu i magnezu.

Dotychczas w literaturze opisane są kąpiele i sposoby chemicznego oraz elektrochemicznego osadzania powłok ze stopu nikiel-fosfor. Chemiczne niklowanie można przeprowadzać zarówno w kąpielach kwaśnych jak i alkalicznych z tym, że przemysłowe zastosowanie mają tylko kąpiele kwaśne. Kąpiele alkaliczne wykorzystywane są w niskotemperaturowych procesach metalizacji tworzyw sztucznych. Proces niklowania chemicznego jest procesem katalitycznym polegającym na redukcji niklu wodorem *in statu nascendi*. W procesach chemicznego niklowania otrzymuje się powłoki niklowe z różną zawartością fosforu. W procesie niklowania niskofosforowego otrzymuje się powłoki o zawartości 2–5% fosforu. Przy średniofosforowym niklowaniu zawartość fosforu wynosi od 5 do 9%, a przy niklowaniu wysokofosforowym wartość ta wynosi od 9 do 15% fosforu. Im większa zawartość fosforu tym lepsze własności mechaniczne i antykorozyjne powłoki.

Otrzymywanie powłok stopowych Ni-P w procesie niklowania chemicznego jest szeroko opisane w literaturze branżowej. W opisie wynalazku PL 46726, opublikowanym 25 marca 1963 r., przedstawiono sposób nakładania powłoki Ni-P z kąpeli o składzie: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 28 \text{ g/dm}^3$, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - 25 \text{ g/dm}^3$ i $\text{NaCOOH} - 8 \text{ g/dm}^3$. Proces należy rozpocząć w temperaturze 80°C poprzez zanurzenie detali, a następnie podwyższyć temperaturę do $90 \div 92^\circ\text{C}$ i prowadzić go w tej temperaturze przez 80 minut.

Opatentowany przez firmę Sur-Tec GmbH skład kąpeli do niklowania chemicznego tworzyw sztucznych podaje następujące ilości składników: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 19 \text{ g/dm}^3$, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - 30 \text{ g/dm}^3$ i $\text{NaCOOH} - 5 \text{ g/dm}^3$. Proces prowadzony jest w temperaturze 29°C przy wartości pH równej 8,8 w czasie od 6 do 10 minut.

W 2008 roku pojawiły się pierwsze doniesienia dotyczące nakładania powłoki stopowej Ni-P w procesie elektrochemicznym. W 2010 roku dwie firmy niezależnie od siebie opatentowały składy kąpeli galwanicznych do nakładania powłoki Ni-P w procesie elektrochemicznym. Firma Galvanofinish s.r.l. (Włochy) opatentowała kąpiel o składzie: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 390 \text{ g/dm}^3$, $\text{H}_3\text{PO}_4 - 75 \text{ g/dm}^3$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - 50 \text{ g/dm}^3$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 10 \text{ g/dm}^3$ i kwas cytrynowy 30 g/dm^3 . Temperatura prowadzenia procesu $55 \div 65^\circ\text{C}$, pH $2,5 \div 2,7$; gęstość katodowa prądu $1 \div 5 \text{ A/dm}^2$. Otrzymano powłokę Ni-P o zawartości 12% fosforu (Pat. Nr MI2010A001417).

Firma Umicore GmbH też w 2010 r., opatentowała kąpiel o składzie: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 310 \text{ g/dm}^3$, $\text{H}_3\text{PO}_4 - 75 \text{ g/dm}^3$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - 80 \text{ g/dm}^3$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 5 \text{ g/dm}^3$ i kwas cytrynowy 40 g/dm^3 . Temperatura prowadzenia procesu $55 \div 65^\circ\text{C}$, pH $2,6 \div 2,8$; gęstość katodowa prądu $1 \div 4 \text{ A/dm}^2$. Otrzymano powłokę Ni-P o zawartości 13% fosforu.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest kąpiel do galwanicznego osadzania powłoki stopowej Ni-P, stanowiąca wodny kwaśny roztwór siarczanu niklu II, kwasu NMTF i kwasu cytrynowego, natomiast tym, że zawiera sól niklu w postaci siarczanu w przeliczeniu na metal $15 \div 18 \text{ g/dm}^3$, fosfor w postaci kwasu NMTF o wzorze 1 w ilości 100 g/dm^3 i kwasu cytrynowego w ilości 10 g/dm^3 .

Korzystnie kąpiel zawiera NiSO_4 , kwas NMTF o wzorze 1 i kwas cytrynowy w ilościach wyznaczonych doświadczalnie, opisanych w istocie sposobu otrzymywania powłoki.

Istota sposobu otrzymywania powłoki stopowej Ni-P na trudno spajalnych podłożach przewodzących według wynalazku polega na przeprowadzeniu kąpeli do galwanicznego osadzania powłoki ze stopu Ni-P, która zawiera sól niklu w postaci siarczanu niklu II w przeliczeniu na metal $65 \div 85 \text{ g/dm}^3$, fosfor w postaci kwasu NMTF (N-tris-metylenofosfonowego) o wzorze 1, w ilości $80 \div 100 \text{ g/dm}^3$ oraz kwas cytrynowy w ilości 1% wag., przy czym pH roztworu zawarte jest w granicach $1,5 \div 7,5$, a temperatura procesu wynosi w zakresie $35 \div 55^\circ\text{C}$. Elektrolizę należy prowadzić przy gęstości prądu zawartej w przedziale $1,0 \div 5,5 \text{ A/dm}^2$, przez okres czasu $15 \div 25$ minut. Jako anodę stosuje się nikiel katodowy.

Proces elektrolizy umożliwia utworzenie powłoki stopowej Ni-P na podłożach m. in. z tytanu i jego stopów, stopów aluminium i magnezu oraz kompozytów na bazie grafitu.

Korzystnie, jest przeprowadzić elektrolizę przy pH kąpeli galwanicznej wynoszącym w granicach 1,5 ÷ 3,5.

Korzystnie, gdy elektrolizę przeprowadza się w temperaturze wynoszącej w zakresie 35 ÷ 55°C.

Korzystnie, jest przeprowadzić elektrolizę przy gęstości prądu zawartej w przedziale 1,0 ÷ 3,0 A/dm².

Korzystnie, jest przeprowadzić proces elektrolizy z kąpeli stopowej Ni-P przez okres czasu wynoszący 10 ÷ 25 minut.

Korzystnie, gdy powlekana powierzchnia przed procesem elektrolizy zostanie poddana obróbce przy użyciu plazmy niskotemperaturowej.

Po sporządzeniu kąpeli stopowej Ni-P według opisanej powyżej receptury należy przeprowadzić proces elektrolizy, w którym możliwe jest otrzymywanie powłoki na różnych materiałach przewodzących, szczególnie na podłożach ze stopów aluminium, magnezu i tytanu oraz materiałach kompozytowych, np. na bazie grafitu z miedzią. Przed procesem elektrolizy należy odpowiednio przygotować powierzchnię powlekanych materiałów poprzez obróbkę mechaniczną np. szlifowanie oraz odtłuszczenie. Zalecane jest również zastosowanie dodatkowej obróbki przy użyciu plazmy niskotemperaturowej w celu zwiększenia przyczepności powłoki do podłoża. Proces elektrolizy należy prowadzić w temperaturze wynoszącej w zakresie 35 ÷ 55°C, przy odpowiednim pH kąpeli wynoszącym w przedziale 1,5 ÷ 3,5 i gęstości prądu wynoszącej 1,0 ÷ 3,0 A/dm² w zależności od rodzaju podłoża, na które nakładana jest powłoka. W zależności od przeznaczenia powłoki, możliwe jest otrzymanie powłok o różnej grubości, co uzależnione jest od czasu w jakim prowadzony jest proces elektrolizy.

Przedmiot wynalazku objaśniony jest w przykładzie realizacji i na rysunku, na którym pokazano wzór fosforu w postaci kwasu NTFM.

P r z y k ł a d 1

Proces otrzymywania powłoki stopowej nikiel-fosfor na powierzchni materiałów przewodzących polega na tym, że sporządza się kąpiel przez zmieszanie NiSO₄ · 7H₂O niklu II w przeliczeniu na metal 65 ÷ 85 g/dm³, fosfor w postaci kwasu NTFM (N-tris-metylenofosfonowego) w ilości 80 ÷ 100 g/dm³ oraz kwas cytrynowy w ilości 1% wag. Po odpowiednim przygotowaniu powierzchni powlekanych materiałów, polegającym na mechanicznym lub chemicznym oczyszczeniu z tlenków i odtłuszczeniu, przeprowadza się proces elektrolizy. Elektrolizę należy prowadzić przy gęstości prądu zawartej w przedziale 1,0 ÷ 2,5 A/dm², przez okres czasu 15 ÷ 25 minut, przy czym pH roztworu zawarte jest w granicach 1,5 ÷ 2,5, a temperatura procesu wynosi w przedziale 45 ÷ 55°C. Jako anodę stosuje się nikiel katodowy. Umożliwia to otrzymanie powłoki stopowej Ni-P o zawartości 14% P na kompozycie na bazie grafitu z miedzią.

P r z y k ł a d 2

Proces otrzymywania powłoki stopowej nikiel-fosfor na powierzchni materiałów przewodzących, przebiega jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że elektrolizę prowadzi się przy gęstości prądu zawartej w przedziale 2,5 ÷ 3,0 A/dm², przez okres czasu 15 ÷ 25 minut, przy czym pH roztworu zawarte jest w granicach 1,5 ÷ 2,5; a temperatura procesu wynosi w przedziale 45 ÷ 55°C. Jako anodę stosuje się nikiel katodowy. Umożliwia to otrzymanie powłoki stopowej Ni-P o zawartości 14% P na tytanie.

P r z y k ł a d 3

Proces otrzymywania powłoki stopowej nikiel-fosfor na powierzchni materiałów przewodzących, przebiega jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że elektrolizę prowadzi się przy gęstości prądu zawartej w przedziale 2,5 ÷ 3,5 A/dm², przez okres czasu 10 ÷ 20 minut, przy czym pH roztworu zawarte jest w granicach 1,5 ÷ 3,0; a temperatura procesu wynosi w przedziale 45 ÷ 55°C. Jako anodę stosuje się nikiel katodowy. Umożliwia to otrzymanie powłoki stopowej Ni-P o zawartości 14% P na stopie aluminium 7075.

P r z y k ł a d 4

Proces otrzymywania powłoki stopowej nikiel-fosfor na powierzchni materiałów przewodzących, przebiega jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że elektrolizę prowadzi się przy gęstości prądu zawartej w przedziale 1,0 ÷ 2,0 A/dm², przez okres czasu 5 ÷ 10 minut, przy czym pH roztworu zawarte jest

w granicach $6,5 \div 7,5$; a temperatura procesu wynosi w przedziale $35 \div 45^\circ\text{C}$. Detale zanurzone w elektrolicie przy włączonym przepływie prądu. Jako anodę stosuje się nikiel katodowy. Umożliwia to otrzymanie powłoki stopowej Ni-P o zawartości 14% P na stopie magnezu AZ31B.

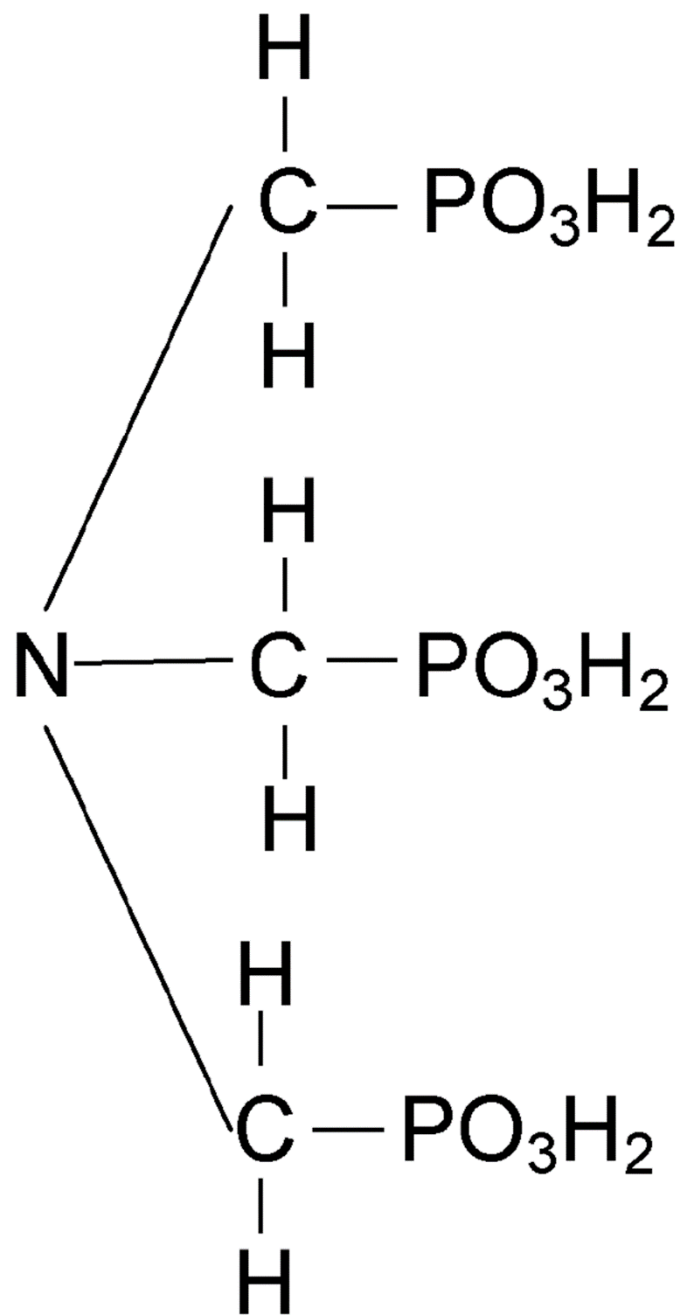
Przykład 5

Proces otrzymywania powłoki stopowej nikiel-fosfor na powierzchni materiałów przewodzących, przebiega jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że powierzchnię powlekanych materiałów poddaje się dodatkowej obróbce przy użyciu plazmy niskotemperaturowej. Umożliwia to otrzymywanie powłok o lepszej przyczepności do podłoża.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kąpiel do galwanicznego osadzania powłoki stopowej Ni-P, stanowiąca wodny kwaśny roztwór siarczanu niklu II, kwasu NMTF i kwasu cytrynowego, **znamienna tym**, że zawiera sól niklu w postaci siarczanu w przeliczeniu na metal $15 \div 18 \text{ g/dm}^3$, fosfor w postaci kwasu NMTF o wzorze 1 w ilości 100 g/dm^3 i kwasu cytrynowego w ilości 10 g/dm^3 .
2. Kąpiel według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera NiSO_4 , kwas NMTF o wzorze 1 i kwas cytrynowy w ilościach wyznaczonych doświadczalnie, opisanych w istocie sposobu otrzymywania powłoki.
3. Sposób otrzymywania powłoki stopowej Ni-P na podłożach trudno spajalnych materiałów polegający na jej galwanicznym osadzeniu z kąpeli stanowiących wodny roztwór soli niklu, kwasu NMTF i kwasu cytrynowego, **znamienny tym**, że osadzanie galwaniczne prowadzi się z kąpeli stanowiącej sól niklu w postaci siarczanu niklu II w przeliczeniu na metal $65 \div 85 \text{ g/dm}^3$, fosfor w postaci kwasu NMTF (N-tris-metylenofosfonowego) o wzorze 1, w ilości $80 \div 100 \text{ g/dm}^3$ oraz kwas cytrynowy w ilości 1% wag. odpowiednią mieszaninę tych preparatów przy gęstości prądu w zakresie $1,0 \div 5,5 \text{ A/dm}^2$ przez okres minimum 5 minut.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że osadzanie galwaniczne prowadzi się w zakresie temperatury $35 \div 55^\circ\text{C}$.
5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że osadzanie galwaniczne prowadzi się w zakresie pH, wynoszącym $1,5 \div 7,5$.
6. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że osadzanie galwaniczne prowadzi się na podłożach kompozytowych na bazie grafitu, tytanu i jego stopach oraz stopach aluminium i magnezu.

Rysunek



Wzór 1