

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237212**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427280**

(51) Int.Cl.  
**C25D 3/12 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **29.09.2018**

---

(54) **Sposób bezprądowego pokrywania stali matową powłoką niklową**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**06.04.2020 BUP 08/20**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**22.03.2021 WUP 06/21**

(73) Uprawniony z patentu:  
**UNIwersytet Łódzki, Łódź, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:  
**MAREK ZIELIŃSKI, Łódź, PL**  
**EWA MIĘKOŚ, Łódź, PL**  
**SŁAWOMIRA SKRZYPEK, Łódź, PL**  
**DOMINIK SZCZUKOCKI, Końskie, PL**  
**DARIUSZ SROCZYŃSKI, Łódź, PL**  
**KARINA KOŁODZIEJCZYK, Zduńska Wola, PL**  
**MARTA JAKSENDER, Wierchowisko, PL**  
**ANNA ŁUKAWSKA, Starachowice, PL**

(74) Pełnomocnik:  
**rzecz. pat. Wojciech Zajączkowski**

---

**PL 237212 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób bezprądowego pokrywania elementów stalowych matową powłoką niklową o grubości od kilku do kilkunastu mikrometrów.

Warstwy niklu o grubości od kilku do kilkunastu mikrometrów, osadzone na stali, mogą pełnić zarówno funkcje dekoracyjne, jak i zwiększać odporność korozyjną powierzchni i jej odporność mechaniczną (George Di Bari, „Nickel Plating”, ASM Handbook, Volume 5, Surface Engineering, ASM International, Materials Park, 1994, s. 201). Do niklowania stali można wykorzystać metody galwaniczne lub metody chemiczne (bezprądowe). Obie metody bazują na wykorzystaniu odpowiedniego roztworu do niklowania. Kąpiele do niklowania elektrochemicznego to roztwory pracujące najczęściej w środowisku kwaśnym, zawierające sole niklu oraz różnego rodzaju dodatki chemiczne.

W opisie patentowym 172446 Kąpiel do elektrochemicznego powlekania metali niklem ujawniono kąpiel do elektrochemicznego powlekania metali niklem, która zawiera siedmiowodny siarczan niklu (II) w ilości 200–400 g/dm<sup>3</sup>, sześciowodny chlorek niklu (II) w ilości 30 ÷ 40 g/dm<sup>3</sup>, fluoroboran kadmu w ilości 0,01 ÷ 0,1 g/dm<sup>3</sup>. Kąpiel pracuje korzystnie w temperaturze 60 ÷ 70°C i przy gęstości prądu 50 ÷ 220 A/dm<sup>2</sup>.

Z opisu patentowego 155941 Roztwór do bezprądowego wytwarzania powłok niklo-fosforowych znana jest kąpiel do niklowania bezprądowego, zawierająca m.in. podfosforyn sodu jako czynnik redukujący, pracującą w środowisku kwaśnym, w temperaturze 353–363 K. Najczęściej osadzonymi na stali powłokami niklowymi są powłoki błyszczące – w związku z tym kąpiele do niklowania zawierają często dodatki blaskotwórcze.

Opis patentowy 115907 Kąpiel do niklowania z połyskiem ujawnia skład kąpeli do niklowania elektrochemicznego z połyskiem, zawierającej 2-nitroaminopirydynę i agar jako dodatki blaskotwórcze.

W opisie patentowym 163780 Niskostężeniowa kąpiel do niklowania z połyskiem ujawniono kąpiel do niklowania, zawierającą 2-butin 1,4-diol i imid kwasu o-benzenosulfonowego jako substancje wyblyszczające i wygładzające. Pokrywanie stali matową powłoką niklową wymaga wcześniejszego przygotowania powierzchni do osadzania lub dodania do kąpeli niklującej dodatków matujących.

Istota sposobu bezprądowego pokrywania stali matową powłoką niklową według wynalazku polega na tym, że składa się on z dwóch etapów. Etap pierwszy obejmuje umieszczenie elementu stalowego, przeznaczonego do niklowania, w kwasoodpornym naczyniu zawierającym ciecz matującą powierzchnię stali. Ciecz matującą stanowi stężony kwas siarkowy (VI) lub stężony kwas azotowy (V). Matowanie powierzchni elementu stalowego odbywa się w temperaturze około 20–25°C w czasie 1–5 minut, przy czym matowanie powierzchni stali w kwasie azotowym (V) trwa od 1 do 2 minut, a matowanie w kwasie siarkowym (VI) trwa od 1 do 5 minut. Po wyjęciu z cieczy matującej, element stalowy opłukiwany jest kolejno strumieniem gorącej i zimnej wody, a następnie wodą destylowaną. Po zmatowaniu powierzchni, element stalowy umieszczony jest w roztworze do niklowania, co rozpoczyna drugi etap procesu sposobu według wynalazku. Roztwór do niklowania sporządzony jest z roztworu wodnego zawierającego sześciowodny chlorek niklu (II), jednowodny podfosforyn sodu, chlorek amonu i dwuwodny cytrynian sodu. Roztwór do niklowania przygotowany jest poprzez rozpuszczenie powyższych substancji w wodzie w takich ilościach, aby końcowe stężenie poszczególnych substancji wynosiło 30 g/dm<sup>3</sup> sześciowodnego chlorku niklu (II), 20 g/dm<sup>3</sup> jednowodnego podfosforynu sodu, 50 g/dm<sup>3</sup> dwuwodnego cytrynianu sodu i 15 g/dm<sup>3</sup> chlorku amonu. Roztwór do niklowania po sporządzeniu zalkalizowany jest roztworem amoniaku o stężeniu 25% do pH = 8–10 oraz podgrzany do temperatury 70–85°C. Po umieszczeniu zmatowanego elementu stalowego w naczyniu z roztworem niklującym jest ono przykryte. Etap drugi procesu trwa 30–60 minut. Przez cały czas trwania etapu drugiego jest kontrolowane pH roztworu do niklowania i w razie potrzeby doprowadzane roztworem amoniaku do pH = 8–10. Po wyjęciu z roztworu do niklowania, element stalowy jest opłukiwany strumieniem zimnej wody, a następnie osuszany na powietrzu.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że brak jest konieczności stosowania w roztworze niklującym dodatków matujących, dzięki zastosowaniu etapu pierwszego procesu, polegającego na zmatowaniu powierzchni elementu stalowego. Poszczególne etapy procesu mogą być modyfikowane w celu otrzymania warstw niklu o różnych stopniach zmatowania i o różnej grubości.

Dzięki sposobowi według wynalazku możliwe jest pokrywanie elementów stalowych dekoracyjną, matową warstwą niklu bez konieczności stosowania metod elektrolitycznych, co eliminuje potrzebę spe-

cialnego mocowania elementów stalowych w wannach do niklowania. Sposób bezprądowego pokrywania stali matową powłoką niklową pozwala na pokrycie warstwą niklu wielu elementów stalowych jednocześnie w tych samych roztworach.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

#### Przykład 1

Element stalowy o wymiarach 5 cm x 5 cm x 5 cm umieszcza się w naczyniu kwasoodpornym zawierającym 100 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego (VI). Po 2 minutach element stalowy wyjmuje się z naczynia, płucze kolejno strumieniem gorącej i zimnej wody i wodą destylowaną. Następnie element stalowy umieszcza się w naczyniu zawierającym roztwór do niklowania o temperaturze 75°C i przykrywa naczynie. W czasie trwania procesu niklowania do roztworu dodaje się 25% roztwór amoniaku w celu utrzymania pH = 9. Po 30 minutach element stalowy wyjmuje się z roztworu do niklowania, uzyskując matową warstwę niklu o grubości ok. 7 μm. Element stalowy płucze się strumieniem zimnej wody i osusza na powietrzu.

#### Przykład 2

Element stalowy o wymiarach 10 cm x 10 cm x 10 cm umieszcza się w naczyniu kwasoodpornym zawierającym 200 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu azotowego (V). Po 1 minucie element stalowy wyjmuje się z naczynia, płucze kolejno strumieniem gorącej i zimnej wody i wodą destylowaną. Następnie element stalowy umieszcza się w naczyniu zawierającym roztwór do niklowania o temperaturze 75°C i przykrywa naczynie. W czasie trwania procesu niklowania do roztworu dodaje się 25% roztwór amoniaku w celu utrzymania pH = 9. Po 60 minutach element stalowy wyjmuje się z roztworu do niklowania, uzyskując matową warstwę niklu o grubości ok. 10 μm. Element stalowy płucze się strumieniem zimnej wody i osusza na powietrzu.

#### Przykład 3

Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że roztwór do niklowania ma temperaturę 80°C, pH = 8, a proces niklowania trwa 40 minut. Uzyskuje się matową warstwę niklu o grubości około 6 μm.

#### Przykład 4

Postępuje się jak w przykładzie 2 z tą różnicą, że roztwór do niklowania ma temperaturę 85°C, pH = 10, a proces niklowania trwa 50 minut. Uzyskuje się matową warstwę niklu o grubości około 8 μm.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób bezprądowego pokrywania stali matową powłoką niklową, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie element stalowy umieszcza się w kwasoodpornym naczyniu zawierającym ciecz matującą, powierzchnię w temperaturze 20–25°C w czasie 1–5 minut, a następnie po wyjęciu z cieczy matującej element stalowy opłukuje się kolejno strumieniem gorącej i zimnej wody, a następnie wodą destylowaną, w drugim zaś etapie element stalowy umieszcza się na czas 30–60 minut w naczyniu pod przykryciem zawierającym roztwór do niklowania sporządzony z roztworu wodnego zawierającego 30 g/dm<sup>3</sup> sześciowodnego chlorku niklu (II), 20 g/dm<sup>3</sup> jednowodnego podfosforynu sodu, 50 g/dm<sup>3</sup> dwuwodnego cytrynianu sodu i 15 g/dm<sup>3</sup> chlorku amonu, przy czym roztwór do niklowania jest zalkalizowany roztworem amoniaku o stężeniu 25% w celu doprowadzenia do pH = 8–10 oraz podgrzany do temperatury 70–85°C, a przez cały czas trwania etapu drugiego, kontroluje się pH roztworu do niklowania i w razie potrzeby doprowadza roztworem amoniaku do pH = 8–10, na zakończenie zaś etapu drugiego element stalowy po wyjęciu z roztworu do niklowania poddaje się płukaniu strumieniem zimnej wody, a następnie osusza na powietrzu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ciecz matującą stanowi stężony kwas siarkowy (VI).
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ciecz matującą stanowi stężony kwas azotowy (V).
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie element stalowy umieszczony jest w cieczy matującej w czasie od 1 do 2 minut.