



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **243 723 A1**

4(51) C 25 D 3/56

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21) WP C 25 D / 282 882 1                      (22) 15.11.85                      (44) 11.03.87

---

(71) Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, 4200 Merseburg, Otto-Nuschke-Straße, DD  
(72) Eckert, Joachim, Doz. Dr.; Gneupel, Kerstin, Dipl.-Chem., DD

---

(54) **Galvanisches Bad und Verfahren zum Abscheiden von Magnesium-Aluminiumlegierungen**

---

(57) Die Erfindung betrifft ein galvanisches Bad und ein Verfahren zum Abscheiden von Magnesium-Aluminiumlegierungen zur funktionellen Oberflächenveredlung von Bauteilen und Werkstücken. Das galvanische Bad zum Abscheiden derartiger Legierungen enthält Ethylmagnesiumbromid, gelöst in Tetrahydrofuran, methylbenzenische Aluminiumtriethylösung. Für die Legierungsabscheidung sind kathodische Stromdichten von 0,05 bis 0,5 A · dm<sup>-2</sup> notwendig. Um eine kontinuierliche Abscheidung zu gewährleisten, ist die Anwendung der getrennten Anodenschaltung erforderlich. Im Ergebnis werden silbergraue, feinkristalline, porenarme und harte Magnesium-Aluminiumlegierungsschichten mit max. 10 Ma.-% Aluminium erhalten.

**Patentansprüche:**

1. Galvanisches Bad zum Abscheiden von Magnesium-Aluminiumlegierungen mit bis zu 10% Aluminium, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Elektrolyt Ethylmagnesiumbromid, das gelöst in Tetrahydrofuran ist, und methylbenzenische Aluminiumtriethyllyösung enthält.
2. Galvanisches Bad nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Badlösung Tetrahydrofuran zu Methylbenzen im Volumenverhältnis von 1:1 enthält, sowie die Gesamtkonzentration an Mg- und Al-Salzen  $2,5-2,7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  und das Molzahlverhältnis Ethylmagnesiumbromid zu Aluminiumtriethyl 1:1 bis 1:1,3 betragen muß.
3. Galvanisches Bad nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Gesamtkonzentration an Magnesium- und Aluminiumsalzen  $2,5$  bis  $2,7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  beträgt.
4. Galvanisches Bad nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Molzahlverhältnis Ethylmagnesiumbromid zu Aluminiumtriethyl 1:1 bis 1:1,3 beträgt.
5. Verfahren zum Abscheiden von Magnesium-Aluminiumlegierungen unter Verwendung eines galvanischen Bades nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abscheidung bei kathodischen Stromdichten von  $0,05$  bis  $0,5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  bei Temperaturen von  $293$  bis  $298 \text{ K}$  durchgeführt wird.

**Anwendungsgebiet**

Die Erfindung betrifft ein galvanisches Bad und Verfahren zum Abscheiden von Magnesium-Aluminiumlegierungen zur funktionellen Oberflächenveredlung von Bauteilen und Werkstücken.

Magnesium-Aluminiumlegierungen mit bis zu 10% Aluminium sind silbergrau, feinkristallin, porenarm, gut polierbar und vor allem härter und abriebfester als Aluminium. Sie sind gegenüber alkalischen Lösungen und Flußsäure unempfindlich. Durch Beizen mit salpetersauren Alkalidichromat-Lösungen, noch besser durch Anodisieren in Lösungen von über 30%igen Alkalifluoriden (Flussalierung) können die Legierungen sehr beständig gegen atmosphärische und maritime Angriffe gemacht werden.

Wegen ihrer Leichtigkeit und guten Festigkeit finden Magnesium-Aluminiumlegierungen in der Automobil-, Flugzeug- und Konsumgüterindustrie Verwendung. Magnesium-Aluminiumlegierungen werden gegenwärtig nur metallurgisch hergestellt und in massiver Form verwendet. Die Erfindung ermöglicht es, Bau- und Fertigteile billiger herzustellen, indem ein Grundwerkstoff galvanisch mit einer haftfesten und hinreichend dicken Magnesium-Aluminiumlegierungsschicht beschichtet wird. Der Einsatz dieses Verbundwerkstoffes bietet verschiedensten Industriezweigen außerdem die Möglichkeit der Materialeinsparung.

**Charakterisierung der bekannten Lösungen**

Von J. H. Connor, W. E. Reed, G. B. Wood J. Elektrochem. Soc. **104/1**, 38, 1957 wird eine Lösung von Diethylether als aprotisch, organisches Lösungsmittel und Magnesiumbromid und Lithiumaluminiumhydrid als gelöste Salze, zur Abscheidung von Magnesium-Aluminiumlegierungen mit einem Aluminiumgehalt bis 10% beschrieben. Das Bad enthält  $\text{AlH}_4^- / \text{Mg}^{2+}$  im Molzahlverhältnis von 2:25 bzw. 1:4. Es wurden spröde, weiße Schichten erhalten. Nachteile dieses Bades sind die leichte Brennbarkeit, der hohe Dampfdruck der Elektrolytlösung und die schlechte Qualität der Schichten. Nachteilig ist ferner, daß das Bad nicht industriell einsetzbar ist.

**Ziel der Erfindung**

Der Erfindung liegt das Ziel zugrunde, silbergraue, mattglänzende, geschlossene, feinkristalline, porenarme und harte Magnesium-Aluminiumlegierungsschichten mit max. 10% Aluminium zum Zwecke der funktionellen Oberflächenveredlung von Bauteilen und Werkstücken abzuscheiden.

**Wesen der Erfindung**

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein galvanisches Bad und ein Verfahren zum Abscheiden von Magnesium-Aluminiumlegierungen mit einem Aluminiumgehalt bis 10 Ma.-% zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als galvanisches Bad konzentrierte Lösungen von Ethylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran und von Aluminiumtriethyl in Methylbenzen eingesetzt werden. Bei einer Gesamtkonzentration an Magnesium- und Aluminiumsalzen von  $2,5-2,7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  einem Molzahlverhältnis von Ethylmagnesiumbromid zu Aluminiumtriethyl von 1:1 bis 1:1,3 und einem Volumenverhältnis von Tetrahydrofuran:Methylbenzen von 1:1, können Magnesium-Aluminiumlegierungen abgeschieden werden. Zur Herstellung dieser Legierungen wird kathodisch im Stromdichtebereich von  $0,05$  bis  $0,5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  gearbeitet. Die kathodische und anodische Stromausbeute beträgt 100%. Als Anodenmaterial wird 99,99%iges Aluminium und 99,8%iges Magnesium in Form von Blechen oder Stäben eingesetzt. Zur Gewährleistung einer kontinuierlichen Verfahrensweise werden die Anoden in getrennter Schaltung betrieben. Die Badtemperatur beträgt  $293$  bis  $298 \text{ K}$  und die spezifische Leitfähigkeit  $1-3 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ .

### Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird nachstehend an zwei Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

1. Elektrolyt: Ethylmagnesiumbromid — Aluminiumtriethyl — Tetrahydrofuran — Methylbenzen  
 Konzentration Ethylmagnesiumbromid:  $1,30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 Konzentration Aluminiumtriethyl:  $1,36 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 Volumenverhältnis Tetrahydrofuran: Methylbenzen 1:1
- Anoden: Aluminiumbleche (99,99 Ma.-% Al)  
 Magnesiumbleche (99,80 Ma.-% Mg)
- Kathode: Nickelblech
- Elektrolysetemperatur: 293 K ohne Rühren

Als Kathode diente ein vorher entfettetes blankgebeiztes mit Tetrahydrofuran benetztes Nickelblech. Die zwei Magnesiumbleche wurden vor der Elektrolyse mit verdünnter Salzsäure gereinigt, getrocknet und mit getrocknetem Tetrahydrofuran abgespült. Das Anätzen der Aluminiumanoden erfolgte mit einer Lösung aus 5 Vol.-% HF und 15 Vol.-%  $\text{HNO}_3$ . Anschließend wurden diese mit Tetrahydrofuran abgespült. Bei kathodischen Stromdichten von  $0,09 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  bis  $0,5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  konnten aus diesem Elektrolyten Legierungen mit einem Aluminiumgehalt von max. 21 Ma.-% Al abgeschieden werden. In Fig. 1 ist die Abhängigkeit des Aluminiumgehaltes der Legierungsschichten von der Stromdichte bei konstanter Badzusammensetzung dargestellt. Die bis 10 Ma.-% Al enthaltenden Legierungen sind silbergrau, mattglänzend und dendridenfrei. Sie sind härter als elektrolytisch hergestelltes Magnesium, wobei die Härte mit wachsendem Aluminiumgehalt ansteigt. Röntgenfeinstrukturanalysen weisen Mischkristallbildung nach. Das Gitter des Magnesiums (hexagonal dichteste Kugelpackung) kontrahiert durch den Einbau von Aluminiumatomen. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß die Abscheidungen feinkristallin und dicht sind.

2. Elektrolyt: Ethylmagnesiumbromid — Aluminiumtriethyl — Tetrahydrofuran — Methylbenzen  
 Konzentration Ethylmagnesiumbromid:  $1,23 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 Konzentration Aluminiumtriethyl:  $1,54 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 Volumenverhältnis  
 Tetrahydrofuran:Methylbenzen: 1:1
- Anoden: Aluminiumbleche (99,99 Ma.-% Al)  
 Magnesiumbleche (99,80 Ma.-% Mg)
- Kathode: Tiefziehblech  
 (Stahlmarke: ST TZu — K 40 A 3 nach TGL 9559)  
 Elektrolysetemperatur: 293 K ohne Rühren

Die Vorbehandlung der Kathode erfolgte durch manuelles Schleifen mit Korundpapier verschiedener Körnung und mit Siliziumkarbid, anschließend wird mit destilliertem Wasser abespült, mit wasserarmem Tetrahydrofuran entfettet und bei mindestens 393 K getrocknet. Vor der Elektrolyse wurde das Blech nochmals mit Tetrahydrofuran abgespült. Die Anoden wurden wie in Beispiel 1 vorbehandelt. Bei einer kathodischen Stromdichte von  $0,07 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  konnten aus diesem Elektrolyten eine Legierung mit einem Aluminiumgehalt von 5,5 Ma.-% abgeschieden werden. Die Abscheidung war dicht, feinkristallin und haftfest.