



(11) **EP 2 184 384 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**06.06.2012 Patentblatt 2012/23**

(51) Int Cl.:  
**C25D 3/22 (2006.01) C25D 21/22 (2006.01)**  
**C25D 3/56 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **09014111.0**

(22) Anmeldetag: **11.11.2009**

(54) **Galvanisches Bad und Verfahren zur Abscheidung von zinkhaltigen Schichten**

Galvanic bath and method for deposition of zinc-containing layers

Bain galvanique et procédé pour la déposition de couches contenant du zinc

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **11.11.2008 DE 102008056776**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**12.05.2010 Patentblatt 2010/19**

(73) Patentinhaber: **Enthone, Inc.**  
**West Haven, CT 06516 (US)**

(72) Erfinder: **Fuhrmann, Axel, Dr.**  
**40754 Langenfeld (DE)**

(74) Vertreter: **Stenger, Watzke & Ring**  
**Intellectual Property**  
**Am Seestern 8**  
**40547 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A1- 1 717 353 EP-A1- 1 726 683**  
**DE-A1- 10 322 120 US-A1- 2005 189 231**

**EP 2 184 384 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein galvanisches Bad sowie ein Verfahren zur Abscheidung von zinkhaltigen Schichten auf Substratoberflächen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein galvanisches Bad sowie ein Verfahren zur Abscheidung von zinkhaltigen Schichten aus einem sauren Abscheide-Elektrolyten.

**[0002]** Die Abscheidung von zinkhaltigen Schichten auf Substratoberflächen findet weitverbreitete Anwendung in vielen Bereichen der Technik. Zinkhaltige Schichten zeichnen sich insbesondere durch ihre hohe Korrosionsbeständigkeit aus. Aufgrund des Aussehens der erhaltenen Zinkbeschichtungen werden Zinkschichten oder zinkhaltige Schichten weniger im Bereich der dekorativen Beschichtungen, als vielmehr im Bereich der funktionalen Beschichtungen eingesetzt. So ist es beispielsweise üblich, Kleinteile wie beispielsweise Schrauben, Muttern, Unterlegscheiben, vorgefertigte Konstruktionselemente wie Winkelbleche oder Verbindungsbleche und dergleichen in großer Stückzahl zu beschichten. Vielfach werden die Kleinteile dazu in sogenannten Trommelkörben in entsprechende Abscheidebäder getaucht und es wird zwischen dem Abscheidekorb und einer Anode ein Abscheidestrom angelegt.

**[0003]** Oft wird neben Zink ein weiteres Metall abgeschieden, wodurch die erhaltenen Eigenschaften der abgeschiedenen zinkhaltigen Schicht beeinflusst werden können. Insbesondere können das Aussehen, die Korrosionsbeständigkeit, sowie die mechanischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten durch entsprechende Legierungsabscheidungen beeinflusst werden. So ist es beispielsweise aus der DE 103 06 823 A1 bekannt, Zink-Mangan-Legierungen abzuscheiden. In der DE 101 46 559 wird die galvanische Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungen beschrieben.

**[0004]** Aus der DE 195 38 419 A1 ist es bekannt, Eisen, Cobalt und Nickel als Legierungsmetalle neben Zink mit abzuscheiden.

**[0005]** Die DE 103 22 120 A1 beschreibt ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Verlängerung der Nutzungsdauer einer Prozesslösung für die chemisch-reduktive Metallbeschichtung.

**[0006]** In der EP 1 726 683 A1 wird ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Einstellung der Ionenkonzentration in Elektrolyten beschrieben, dabei werden ein Elektrolyt und eine Austauschflüssigkeit über eine Kationenaustauschermembran oder mikroporöse Membran miteinander in Kontakt gebracht.

**[0007]** In der US 200510189231 A1 wird ein Galvanikbad zum Aufbringen einer Zink-Nickellegierungsschicht beschrieben, bei dem der Anodenraum vom Kathodenraum durch eine Trennwand abgetrennt ist.

**[0008]** Die europäische Patentanmeldung Nr. 1 717 353 A1 beschreibt ein alkalisches Galvanikbad zum Aufbringen von Zinklegierungen auf Substrate, bei der der Anodenraum und der Kathodenraum voneinander durch

eine Filtrationsmembran getrennt sind.

**[0009]** Ein Problem bei der galvanischen Abscheidung von zinkhaltigen Schichten auf Substratoberflächen aus sauren zinkhaltigen Elektrolyten ist, dass es bei der Verwendung von sich auflösenden Zink-Anoden zur Ausbildung von Ablagerungen auf der Anodenoberfläche kommt, welche diese passivieren und den Produktionszyklus nachteilig beeinflussen. Durch diese Ablagerungen kann auch die Effektivität der galvanischen Abscheidung herabgesetzt werden.

**[0010]** Diese, auch als Zementation bekannten Effekte zu vermeiden ist eine der Aufgaben der vorliegenden Erfindung. Darüber hinaus ist es die **Aufgabe** der vorliegenden Erfindung, allgemein die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Abscheidung von zinkhaltigen Schichten auf Substratoberflächen zu verbessern.

**[0011]** **Gelöst** wird diese Aufgabe durch ein galvanisches Bad zur Abscheidung einer zinkhaltigen Schicht auf einer Substratoberfläche, aufweisend einen ersten Zellraum, welcher einen sauren Abscheide-Elektrolyten aufnimmt, sowie einen zweiten Zellraum, welcher einen neutralen oder sauren Anolyten aufnimmt, wobei der erste Zellraum von dem zweiten Zellraum durch eine für Kationen durchlässige Membran getrennt ist und wobei in dem den Anolyten aufnehmenden Zellraum eine sich auflösende Zink-Anode angeordnet ist, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass der den Anolyten aufnehmende Zellraum in hydraulischer Verbindung mit einer Einrichtung steht, welche etwaige im Anolyten enthaltenden Fremdmetallionen gegen Zinkionen und/oder Protonen austauscht.

**[0012]** Hinsichtlich des Verfahrens wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung einer zinkhaltigen Schicht auf einer Substratoberfläche gelöst, wobei das zu beschichtende Substrat in einem galvanischen Bad mit einem sauren, zumindest Zinkionen enthaltenden Abscheide-Elektrolyten in Kontakt gebracht wird und zwischen dem Substrat und wenigstens einer Anode ein Strom angelegt wird, welcher geeignet ist, die Abscheidung einer zinkhaltigen Schicht auf der Substratoberfläche zu induzieren, wobei das galvanische Bad in wenigstens zwei Zellen unterteilt wird und die Zellen voneinander durch eine für Kationen durchlässige Membran getrennt werden, wobei eine Zelle den sauren Abscheide-Elektrolyten und die zweite Zelle einen neutralen oder sauren zinkionenhaltigen Anolyten aufnimmt und wobei in der den Anolyten aufnehmenden Zelle eine sich auflösende Zink-Anode angeordnet wird, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass der saure Anolyt zumindest teilweise aus dem ihn aufnehmenden Zellraum abgeführt und über eine Einrichtung geleitet wird, in welcher etwaige Fremdmetallionen gegen Zinkionen und/oder Protonen ausgetauscht werden.

**[0013]** Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die Unterteilung eines galvanischen Bades in einen den Abscheide-Elektrolyten aufnehmenden Raum und einen Anolytraum, welche voneinander durch eine Kationen-

austauschmembran getrennt sind, geeignet ist, die aus dem Stand der Technik bekannten Probleme zu überwinden, sofern zumindest ein Teilstrom des Anolyten abgeleitet und über eine Einrichtung geleitet wird, in welcher etwaige Fremdmetallionen gegen Zinkionen und/oder Protonen ausgetauscht werden.

**[0014]** Erfindungsgemäß kann die Einrichtung, in welcher etwaige im Anolyten enthaltene Fremdmetallionen ausgetauscht werden beispielsweise ein Fällungsabteil oder ein Kationentauscher sein. Im Fall des Fällungsabteils wird beispielsweise der pH-Wert des Anolyten auf einen Wert angehoben werden, bei welchem die etwaig im Anolyten enthaltenen Fremdmetallionen als Hydroxide ausfallen. Der dabei entstandene Niederschlag kann mittels Sedimentation, Filtration, Zentrifugation oder dergleichen abgetrennt werden und der so um etwaige Fremdmetallionen abgereicherte Anolyt wieder in den die Anode aufnehmenden Zellraum zurückgeführt werden. Vor einer Rückführung wird der pH-Wert durch Zugabe einer Säure wieder auf einen entsprechenden sauren pH-Wert eingestellt. Hierdurch werden letztendlich Fremdmetallionen gegen Protonen ausgetauscht.

**[0015]** In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist die Einrichtung, in welcher etwaige im Anolyten enthaltene Fremdmetallionen gegen andere Kationen ausgetauscht werden ein Kationentauscher, welcher beispielsweise ein geeignetes Kationentauscherharz aufweist. Hierbei können die Fremdmetallionen vorteilhafterweise ohne Eintrag von Anionen in den Anolyten gegen andere Kationen ausgetauscht werden. Bevorzugt können die Fremdmetallionen hierbei gegen Protonen oder Zinkionen ausgetauscht werden.

**[0016]** In dem erfindungsgemäßen galvanischen Bad dient die für Kationen durchlässige Membran dazu, einen Großteil der im Abscheide-Elektrolyten enthaltenden Fremdmetallionen, wie beispielsweise auch mitabzuscheidenden Ionen der Gruppe bestehend aus Nickel, Cobalt, Mangan oder Eisen, zurückzuhalten, obwohl die Membran im Wesentlichen für diese Ionen ebenfalls durchlässig ist. Ohne an diese Theorie gebunden zu sein geht die Anmelderin davon aus, dass sich das an der Membran einstellende Spannungsgefälle von ca. 1 Volt eine für die im Abscheide-Elektrolyten enthaltenden Fremdmetallionen nur schwer zu überwindende Barriere darstellt. Die dennoch in den Anolyten einwandernden Fremdmetallionen werden über die erfindungsgemäß vorzusehende Einrichtung zum Austausch der Fremdmetallionen abgefangen und bevorzugt gegen Zinkionen und/oder Protonen ausgetauscht. Hierbei dient die Einrichtung nicht nur zum Abfangen von etwaig im Anolyten enthaltenden Fremdmetallionen, sondern auch zur Aufrechterhaltung eines bestimmten Zinkionenniveaus im Anolyten.

**[0017]** In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen galvanischen Bades weist der Anolyt neben Zinkionen eine Säure und/oder Alkaliionen auf. Geeignete Säuren im Anolyten können beispielsweise Borsäure, Essigsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Aminoessigsäure,

Methansulfonsäure, Salzsäure, Schwefelsäure und dergleichen sein. Geeignete Quellen für Zinkionen im Anolyten können lösliche Zinkverbindungen wie beispielsweise Zinkchlorid, Zinksulfat oder auch organische Zinkverbindungen wie beispielsweise Zinkmethansulfonat sein. Geeignete Quellen für Alkaliionen können beispielsweise Alkalisalze wie Natriumfluorid, Natriumchlorid, Natriumbromid, Lithiumchlorid, Lithiumfluorid, Kaliumchlorid, Kaliumfluorid, Kaliumbromid und dergleichen sein.

**[0018]** Geeignete Membrane zur Trennung der Zellräume sind erfindungsgemäß Kationenaustauschmembranen die für 2-wertige Kationen durchlässig sind, wie beispielsweise perfluorierte Membranen. Des Weiteren sind auch mikroporöse Membranen wie beispielsweise Dialysemembranen zum Einsatz in dem erfindungsgemäßen galvanischen Bad geeignet.

**[0019]** In der Ausgestaltung der Erfindung, in welcher neben Zink weitere Metalle wie beispielsweise Nickel, Cobalt, Mangan oder Eisen abgeschieden werden, ist in dem den sauren Abscheide-Elektrolyten aufnehmenden Zellraum eine weitere Anode vorzusehen, welche vorzugsweise aus dem mitabzuscheidenden Metall besteht.

**[0020]** In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung können sowohl diese zweite Anode, als auch die in dem den Anolyten aufnehmenden Zellraum angeordnete Zink-Anode über einen einzigen Gleichrichter mit dem Substrat elektrisch verbunden sein. Die Einstellung des Abscheideverhältnisses zwischen Zink und dem weiteren abzuscheidenden Metall erfolgt erfindungsgemäß durch Variation der Anolytzusammensetzung. Insbesondere ist hierbei die Variation der Alkalimetallkonzentration maßgeblich, da diese einen wesentlichen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Anolyten und somit auf dessen elektrischen Widerstand besitzt. Hierdurch kann in vorteilhafter Weise auf weitere Gleichrichter verzichtet werden, was hinsichtlich der konstruktiven Ausgestaltung zu einer deutlichen Kostenreduktion führt.

**[0021]** In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung können im galvanischen Bad mehrere getrennte Zellräume zur Aufnahme des Anolyten vorgesehen sein, welche jeweils mit einer Zink-Anode bestückt sind. Die einzelnen Anolyträume sind miteinander hydraulisch verbunden, so dass ein Austausch des Anolyten zwischen den einzelnen Anolyträumen möglich ist. In einer Weiterentwicklung dieser Ausgestaltung wird dabei der Anolyt in einem ersten Anolytraum abgezogen, der Einrichtung zum Austausch etwaiger im Anolyten enthaltenen Fremdmetallionen zugeführt und von dieser zu dem von dem ersten Anolytraum entferntesten Anolytraum zurückgeführt. Hierdurch ist vorteilhafterweise nur eine einzige Einrichtung zum Austausch der Fremdmetallionen vorzusehen.

**[0022]** In der erfindungsgemäß vorzusehenden Einrichtung zum Austausch etwaiger Fremdmetallionen kann zum Austausch der Fremdmetallionen gegen Zinkionen und/oder Protonen ein Ionenaustauscherharz vorgesehen sein. Geeignete Kationenaustauscher sind bspw. schwachsaure, makroporöse Harze mit chelatbil-

denden Iminodiessigsäure-Gruppen, die selektiv Schwermetall-Kationen binden. Bei der Auswahl des Ionenaustauscherharzes ist darauf zu achten, dass dieses eine hinreichende Selektivität zum Austausch von zweiwertigen Kationen besitzt und gegenüber einwertigen Kationen im Wesentlichen neutral ist. Die Kationenaustauscherharze werden üblicherweise konditioniert und mittels einer zinkionenhaltigen Lösung, wie beispielsweise einer Zinkchloridlösung, mit Zinkionen beladen. Beim Durchströmen des Anolyten durch die Kationenaustauschereinrichtung werden dann die eventuell im Anolyten enthaltenden Fremdmetallionen von dem Kationenaustauscherharz aufgenommen und gegen Zinkionen ausgetauscht. Hierdurch wird einerseits die Kontaminierung des Anolyten mit Fremdmetallionen nachhaltig vermieden, zum anderen fungiert die Kationenaustauschereinrichtung als eine Art Zinkionenpuffer, wodurch das Zinkionenniveau im Anolyten auf einem gewünschten Niveau gehalten werden kann.

**[0023]** In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung kann es vorgesehen sein, den Austausch der etwaig im Anolyten enthaltenen Fremdmetallionen gegen Zinkionen und/oder Protonen bereits in dem den Anolyten aufnehmenden Zellraum durchzuführen. Hierzu kann es beispielsweise vorgesehen sein, einen mit einem entsprechenden Ionenaustauscherharz gefüllten flüssigkeitsdurchlässigen Beutel oder Hohlkörper in dem Anolyten aufnehmenden Zellraum vorzusehen. Hierdurch kann vorteilhafterweise auf Einrichtungen wie Pumpen oder dergleichen zur Förderung des Anolyten verzichtet werden.

Fig. 1 zeigt die schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen galvanischen Bades,

Fig. 2 zeigt die schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen galvanischen Bades in einer weiteren Ausgestaltung zur Abscheidung von Zink-Mangan-Schichten.

**[0024]** Fig. 1 zeigt eine Ausgestaltung eines erfindungsgemäßen galvanischen Bades 1, in welchem ein zu beschichtendes Substrat 2 angeordnet ist, wobei das galvanische Bad 1 mittels einer Kationenaustauschermembran 3 in einen Zellraum 5 und einen Zellraum 6 aufgeteilt ist, wobei der Zellraum 5 einen neutralen oder sauren Anolyten und der Zellraum 6 den Abscheide-Elektrolyten aufnimmt. In dem Zellraum 5 ist eine sich auflösende Zink-Anode 4 angeordnet. Im Falle der Mitabscheidung weiterer Metalle wie Nickel, Cobalt, Mangan oder Eisen ist im Zellraum 6 eine zweite Anode 7 vorgesehen, welche aus dem mitabzuscheidenden Metall besteht und vorzugsweise ebenfalls auflösend ausgestaltet ist. Die Anode 4, und im Fall der Mitabscheidung weiterer Metalle auch die Anode 7, sind über Gleichrichter 8 mit dem Substrat 2 elektrisch kontaktiert. Durch Anlegen eines geeigneten Abscheidestromes werden nun Metallionen aus dem Abscheide-Elektroly-

ten auf dem Substrat 2 abgeschieden. In dem Maße, in dem Zinkionen abgeschieden wurden, lösen sich Zinkionen von der Zinkelektrode 4 und diffundieren aus dem Zellraum 5 durch die Kationenaustauschermembran 3 in den Zellraum 6. Hierdurch wird in dem Zellraum 6 ein gleichbleibendes Zinkniveau erhalten. An der Kationenaustauschermembran 3 entsteht durch die angelegte Abscheidespannung ein Potentialgefälle von ca. 1 Volt, wodurch weitere im Abscheide-Elektrolyten enthaltene Fremdmetallionen, wie beispielsweise Nickel, Cobalt, Mangan oder Eisenionen, im Wesentlichen an einem Durchtritt durch die Kationenaustauschermembran 3 in den Zellraum 5 gehindert werden. Da ein Durchtritt dieser Fremdmetallionen durch die Kationenaustauschermembran 3 jedoch nicht ganz vermieden werden kann und insbesondere bei Abschaltung der Abscheidespannung auch kein Potentialgefälle mehr an der Kationenaustauschermembran 3 anliegt, welches einen Durchtritt der Fremdmetallionen erschwert, sind gewisse Fremdmetallkonzentrationen im Zellraum 5 zu erwarten. Um die durch diese Fremdmetallionen hervorgerufenen Zementationseffekte an der Anode 4 zu vermeiden, wird der im Zellraum 5 enthaltende Anolyt mittels geeigneter Förder-  
einrichtungen wie beispielsweise einer Pumpe 11 aus dem Zellraum 5 zumindest teilweise abgezogen und über eine Kationenaustauschereinrichtung 9 geleitet, bevor er in den Zellraum 5 zurückgeführt wird. Die Kationenaustauschereinrichtung 9 ist mit einem Kationenaustauscherharz 10 gefüllt, welches in einem vorgelagerten Konditionierungsschritt mit Zinkionen beladen wurde. Die in dem Anolyten enthaltenden Fremdionen werden nun in der Kationenaustauschereinrichtung 9 am Kationenaustauscherharz 10 resorbiert und gegen Zinkionen ausgetauscht.

**[0025]** Fig. 2 zeigt eine Ausgestaltung des erfindungsgemäßen galvanischen Bades 1, bei welcher neben dem Zellraum 6 ein zweiter Zellraum 12 durch eine Kationenaustauschermembran 13 vom Zellraum 5 abgetrennt ist. Zellraum 12 nimmt hierbei einen weiteren Anolyten, wie beispielsweise einen Mangan-haltigen Anolyten sowie eine Fremdmetallanode 7 auf, welche beispielsweise aus in einem Titankorb aufgenommenen Elektrolytmangan gebildet sein kann. Der Anolyt in Zellraum 12 weist eine Manganionenquelle wie beispielsweise Mangan (II)-sulfat auf und ist mittels geeigneter Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, auf einen pH-Wert < 2 eingestellt. Durch Anlegen einer Spannung zwischen den Anoden 4 und 7 und dem Substrat 2 werden unter Stromfluss Manganionen durch die Kationenaustauschermembran 13 an den Abscheide-Elektrolyten abgegeben.

**[0026]** Die Erfindung wird nachfolgend an Ausführungsbeispielen erläutert, ohne dass die Erfindung jedoch auf diese Ausführungsbeispiele beschränkt ist.

#### 55 Beispiel 1: Abscheidung einer Zinknickelschicht

**[0027]** In einem erfindungsgemäßen galvanischen Bad, wie es in Fig. 1 wiedergegeben ist, wird in dem

Zellraum 6 ein Abscheide-Elektrolyt vorgelegt, welcher 40-100 g/l Zinkchlorid, 60 - 130 g/l Nickelchlorid-Hexahydrat, 140 - 220 g/l Kaliumchlorid, 10 - 30 g/l Borsäure, 25 g/l Natriumacetat-Trihydrat, 30 g/l Aminoessigsäure, 2 - 12 g/l Natriumsaccharin, 0,025 - 0,20 g/l Benzalaceton, 0,006 - 0,01 g/l Orthochlorbenzaldehyd, 0,8 - 1,2 g/l Oktanoethoxylat und 2,5 - 3,2 g/l Kaliumsalz des sulfopropylierten polyalkoxylierten Naphtols enthält. Der pH-Wert der hier beschriebenen Elektrolytzusammensetzung liegt zwischen 5 und 6.

**[0028]** In dem Zellraum 5 ist ein Anolyt, welcher 120 g/l Zinkchlorid, 215 g/l Kaliumchlorid und 20 g/l Borsäure aufweist, eingefüllt. Die Konzentration der im Anolyten enthaltenden Komponenten kann dabei in einem Bereich zwischen 80 g/l und 500 g/l für Zinkchlorid, 150 g/l bis 300 g/l für Kaliumchlorid und 15 g/l bis 25 g/l für Borsäure variiert werden, wodurch das Abscheideverhältnis zwischen Zink und Nickel auf der Substratoberfläche beeinflusst werden kann.

**[0029]** In dem Zellraum 5 ist eine sich auflösende Zink-Anode angeordnet, wohingegen im Zellraum 6 eine sich auflösende Nickelanode angeordnet ist. Als zu beschichtendes Substrat sind Schrauben in einer Galvanisiertrommel eingefüllt, wobei die kathodische Kontaktierung über zentral angeordnete Kontaktbolzen erfolgt. Bei einer Temperatur des Abscheide-Elektrolyten von 25°C bis 50°C und einem pH von pH 5 bis pH 6 für den Abscheide-Elektrolyten wird bei einer kathodischen Stromdichte von 0,1 bis 1,5 A/dm<sup>2</sup> eine Zinknickelschicht mit einer Abscheidegeschwindigkeit bis ca. 0,4 µm pro Minute auf den als Substrat dienenden Schrauben abgeschieden.

### Beispiel 2: Abscheidung einer Zinknickelschicht

**[0030]** In einem erfindungsgemäßen galvanischen Bad, wie es in Fig. 1 wiedergegeben ist, wird in dem Zellraum 6 ein Abscheide-Elektrolyt vorgelegt, welcher 40-100 g/l Zinkchlorid, 60 - 130 g/l Nickelchlorid-Hexahydrat, 140 - 220 g/l Kaliumchlorid, 10 - 30 g/l Borsäure, 25 g/l Natriumacetat-Trihydrat, 30 g/l Aminoessigsäure, 2 - 12 g/l Natriumsaccharin, 0,025 - 0,20 g/l Benzalaceton, 0,006 - 0,01 g/l Orthochlorbenzaldehyd, 0,8 - 1,2 g/l Oktanoethoxylat und 2,5 - 3,2 g/l Kaliumsalz des sulfopropylierten polyalkoxylierten Naphtols enthält. Der pH-Wert der hier beschriebenen Elektrolytzusammensetzung liegt zwischen 5 und 6.

**[0031]** In dem Zellraum 5 ist ein Anolyt, welcher 120 g/l Zinkchlorid, 215 g/l Kaliumchlorid und 20 g/l Borsäure aufweist, eingefüllt. Die Konzentration der im Anolyten enthaltenden Komponenten kann dabei in einem Bereich zwischen 80 g/l und 500 g/l für Zinkchlorid, 150 g/l bis 300 g/l für Kaliumchlorid und 15 g/l bis 25 g/l für Borsäure variiert werden, wodurch das Abscheideverhältnis zwischen Zink und Nickel auf der Substratoberfläche beeinflusst werden kann.

**[0032]** In dem Zellraum 5 sind sich auflösende Zink-Pellets in einem Anodenkorb aus Titan angeordnet, wo-

hingegen im Zellraum 6 eine sich auflösende Nickelanode angeordnet ist. Als zu beschichtendes Substrat sind Gussteile auf weitgehend isolierte Gestelle aufgesteckt, wobei die kathodische Kontaktierung über die metallischen Spitzen des Gestelles erfolgt. Bei einer Temperatur des Abscheide-Elektrolyten von 25°C bis 50°C und einem pH von pH 5 bis pH 6 für den Abscheide-Elektrolyten wird bei einer kathodischen Stromdichte von 0,1 bis 4 A/dm<sup>2</sup> eine Zinknickelschicht mit einer Abscheidegeschwindigkeit bis zu 1 µm pro Minute auf den als Substrat dienenden Gussteilen abgeschieden.

### Beispiel 3: Abscheidung einer Zink-Cobaltschicht

**[0033]** In einem erfindungsgemäßen galvanischen Bad, wie es in Fig. 1 wiedergegeben ist, wird in dem Zellraum 6 ein Abscheide-Elektrolyt vorgelegt, welcher 60-70 g/l Zinkchlorid, 100 - 130 g/l Cobaltchlorid-Hexahydrat, 190 - 220 g/l Kaliumchlorid, 15 - 20 g/l Borsäure, 25 g/l Natriumacetat-Trihydrat, 30 g/l Aminoessigsäure, 2 - 12 g/l Natriumsaccharin, 0,025 - 0,20 g/l Benzalaceton, 0,006 - 0,01 g/l Orthochlorbenzaldehyd und 2,5 - 3,2 g/l Kaliumsalz des sulfopropylierten polyalkoxylierten Naphtols enthält. Der pH-Wert der hier beschriebenen Elektrolytzusammensetzung liegt zwischen 5 und 6.

**[0034]** In dem Zellraum 5 ist ein Anolyt, welcher aus 250 g/l Zinkchlorid besteht, enthalten. Die Konzentration des im Anolyten enthaltenden Zinkchlorides kann dabei in einem Bereich zwischen 80 g/l bis 500 g/l Zinkchlorid variieren. In dem Zellraum 5 sind sich auflösende Zink-Pellets in einem Anodenkorb aus Titan angeordnet, wohingegen im Zellraum 6 eine sich auflösende Cobaltanode angeordnet ist. Als zu beschichtendes Substrat sind Schrauben in eine Galvanisiertrommel eingefüllt, wobei die kathodische Kontaktierung über Kontaktbolzen erfolgt. Bei einer Temperatur des Abscheide-Elektrolyten von 25°C bis 50°C und einem pH von pH 5,3 bis pH 5,6 für den Abscheide-Elektrolyten wird bei einer kathodischen Stromdichte von 0,2 bis 4 A/dm<sup>2</sup> eine Zink-Cobalt-Schicht mit einer Abscheidegeschwindigkeit bis ca. 1 µm pro Minute auf den als Substrat dienenden Schrauben abgeschieden.

### Beispiel 4: Abscheidung einer Glanzzinkschicht

**[0035]** In einem erfindungsgemäßen galvanischen Bad, wie es in Fig. 1 wiedergegeben ist, wird in dem Zellraum 6 ein Abscheide-Elektrolyt vorgelegt, welcher 40-90 g/l Zinkchlorid, 180 - 230 g/l Kaliumchlorid, 20 - 30 g/l Borsäure, 0,025 - 0,20 g/l Benzalaceton, 0,8 - 1,2 g/l Oktanoethoxylat und 2,5 - 3,2 g/l Kaliumsalz des sulfopropylierten polyalkoxylierten Naphtols enthält. Der pH-Wert der hier beschriebenen Elektrolytzusammensetzung liegt zwischen 5 und 6.

**[0036]** In dem Zellraum 5 ist ein Anolyt, welcher aus 250 g/l Zinkchlorid und 220 g/l Kaliumchlorid besteht, enthalten. Die Konzentration des im Anolyten enthaltenden Zinkchlorides kann dabei in einem Bereich zwischen 80

g/l bis 500 g/l Zinkchlorid variieren. Kaliumchlorid kann in einer Konzentration von 10 bis 300 g/l eingesetzt werden. In dem Zellraum 5 sind sich auflösende Zink-Pellets in einem Anodenkorb aus Titan angeordnet. Als zu beschichtendes Substrat sind Schrauben in eine Galvanisiertrummel eingefüllt, wobei die kathodische Kontaktierung über Kontaktbolzen erfolgt. Bei einer Temperatur des Abscheide-Elektrolyten von 25°C bis 50°C und einem pH von pH 5,3 bis pH 5,6 für den Abscheide-Elektrolyten wird bei einer kathodischen Stromdichte von 0,1 bis 2 A/dm<sup>2</sup> eine Zinkschicht mit einer Abscheidengeschwindigkeit bis ca. 0,5 µm pro Minute auf den als Substrat dienenden Schrauben abgeschieden.

#### Beispiel 5: Abscheidung einer Zink-Mangan-Schicht

[0037] In einem erfindungsgemäßen galvanischen Bad, wie es in Fig. 2 wiedergegeben ist, wird in dem Zellraum 6 ein Abscheide-Elektrolyt vorgelegt, welcher 40 - 62 g/l zweiwertiges Zink, 80 - 110 g/l zweiwertiges Mangan, 190 - 220 g/l eines Leitsalzes, 30 - 100 g/l eines Puffers, 10 - 15 g/l eines Netzmittels, 0,1- 0,6 g/l eines Entschäumers, 0-10 g/l eines Antioxidationsmittels und 0-1 g/l eines Glanzmittels enthält.

[0038] In dem Zellraum 5 ist ein Anolyt, welcher aus 250 g/l Zinkchlorid und 220 g/l Kaliumchlorid besteht, enthalten. Die Konzentration des im Anolyten enthaltenen Zinkchlorides kann dabei in einem Bereich zwischen 80 g/l bis 500 g/l Zinkchlorid variieren. Kaliumchlorid kann in einer Konzentration von 10 bis 300 g/l eingesetzt werden. In dem Zellraum 5 ist eine sich auflösende Zinkplatte angeordnet.

[0039] In dem dritten Zellraum 12, welcher keine Verbindung zu der Kationenaustauschereinrichtung 12 aufweist und welcher vom Zellraum 6 durch eine Kationenaustauschmembran 13 abgetrennt ist, ist ein Anolyt, welcher 150 g/l Mangan(II)-sulfat und 30 g/l Schwefelsäure aufweist, enthalten. Die Konzentration des in diesem Anolyten enthaltenen Mangan(II)-sulfates kann dabei in einem Bereich zwischen 50 g/l bis 250 g/l Mangan(II)-sulfat variieren. Die anfangs verwendete Schwefelsäuremenge von 30 g/l wird während des Betriebes so ergänzt, dass der pH-Wert unter pH 2 bleibt. Als elektrische Zuführung wird gebrochenes Elektrolytmangan in einem Titananodenkorb verwendet.

[0040] Als zu beschichtendes Substrat sind Schrauben in eine Galvanisiertrummel eingefüllt, wobei die kathodische Kontaktierung über Kontaktbolzen erfolgt. Bei einer Temperatur des Abscheide-Elektrolyten von 25°C bis 50°C und einem pH von pH 5 bis pH 6 für den Abscheide-Elektrolyten wird bei einer kathodischen Stromdichte von 0,2 bis 2 A/dm<sup>2</sup> eine Zinkschicht mit einer Abscheidengeschwindigkeit bis ca. 0,5 µm pro Minute auf den als Substrat dienenden Schrauben abgeschieden.

#### Bezugszeichenliste:

[0041]

- |       |                                   |
|-------|-----------------------------------|
| 1     | galvanisches Bad                  |
| 2     | Substrat                          |
| 5 3   | Kationenaustauschmembran          |
| 4     | Zink-Anode                        |
| 5     | Zellraum für Anolyt               |
| 10 6  | Zellraum für Abscheide-Elektrolyt |
| 7     | Fremdmetallanode                  |
| 15 8  | Gleichrichter                     |
| 9     | Kationenaustauschereinrichtung    |
| 10    | Kationenaustauscherharz           |
| 20 11 | Pumpe                             |
| 12    | weiterer Zellraum                 |
| 25 13 | weitere Kationenaustauschmembran  |

#### Patentansprüche

- 30 1. Galvanisches Bad zur Abscheidung einer zinkhaltigen Schicht auf einer Substratoberfläche, aufweisend einen ersten Zellraum, welcher einen sauren Abscheide-Elektrolyten aufnimmt, sowie einen zweiten Zellraum, welcher einen neutralen oder sauren zinkionenhaltigen Anolyten aufnimmt, wobei der erste Zellraum von dem zweiten Zellraum durch eine für Kationen durchlässige Membran getrennt ist und in dem den Anolyten aufnehmenden Zellraum eine sich auflösende Zink-Anode angeordnet ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** der den Anolyten aufnehmende Zellraum in hydraulischer Verbindung mit einer Einrichtung steht, welche etwaige, im Anolyten enthaltene Fremdmetallionen gegen Zinkionen und/oder Protonen austauscht.
- 35 2. Galvanisches Bad gemäß Anspruch 1, wobei der Anolyt neben Zinkionen, eine Säure und/oder Alkaliionen enthält.
- 40 3. Galvanisches Bad gemäß Anspruch 2, wobei der Anolyt zwischen 80 und 500 g/l Zinkchlorid aufweist.
- 45 4. Galvanisches Bad gemäß Anspruch 2, wobei der Anolyt zwischen 150 g/l bis 300 g/l eines Alkalihalogenids aufweist.
- 50 5. Galvanisches Bad gemäß einem der Ansprüche 2 bis 3, wobei der Anolyt zwischen 10 g/l und 30 g/l

einer Säure aufweist.

6. Galvanisches Bad gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Abscheide-Elektrolyt neben Zinkionen wenigstens ein Metall der Gruppe bestehend aus Nickel, Cobalt, Mangan und Eisen aufweist. 5
7. Galvanisches Bad gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die für Kationen durchlässige Membran eine Kationenaustauschmembran oder eine mikroporöse Membran ist. 10
8. Galvanisches Bad gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Einrichtung zum Austausch etwaiger im Anolyten enthaltener Fremdmetallionen gegen Zinkionen und/oder Protonen ein Fällungsabteil oder eine Ionenaustauscheinrichtung ist. 15
9. Galvanisches Bad gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das galvanische Bad mehrere den zinkionenhaltigen Anolyten aufnehmende Zellräume aufweist, welche jeweils von dem den Abscheide-Elektrolyten aufnehmenden Zellraum durch eine für Kationen durchlässige Membran getrennt sind, wobei die den Anolyten aufnehmenden einzelnen Zellräume miteinander in hydraulischer Verbindung stehen. 20
10. Galvanisches Bad gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das galvanische Bad wenigstens einen weiteren Zellraum aufweist, welcher von dem den Abscheide-Elektrolyten aufnehmenden Bad ebenfalls durch eine Kationenaustauschmembran getrennt ist und Ionen eines mit dem Zink auf der Substratoberfläche mitabzuscheidenden Metalls aufweisenden Anolyten sowie eine sich auflösende Anode aus dem mitabzuscheidenden Metall aufnimmt. 25
11. Verfahren zur galvanischen Abscheidung einer zinkhaltigen Schicht auf einer Substratoberfläche, wobei das zu beschichtende Substrat in einem galvanischen Bad mit einem sauren, zumindest Zinkionen enthaltenden Abscheide-Elektrolyten in Kontakt gebracht wird und zwischen dem Substrat und wenigstens einer Anode ein Strom angelegt wird, welcher geeignet ist, die Abscheidung einer zinkhaltigen Schicht auf der Substratoberfläche zu induzieren, wobei das galvanische Bad in wenigstens zwei Zellen unterteilt wird und die Zellen voneinander durch eine für Kationen durchlässige Membran getrennt werden, wobei eine Zelle den sauren bis neutralen Abscheide-Elektrolyten und die zweite Zelle einen neutralen oder sauren Anolyten aufnimmt und wobei in der den Anolyten aufnehmenden Zelle eine sich auflösende Zink-Anode angeordnet wird, **dadurch** 30

**gekennzeichnet, dass** der neutrale oder saure Anolyt zumindest teilweise aus dem ihn aufnehmenden Zellraum abgeführt und über eine Einrichtung geleitet wird, in welcher etwaige Fremdmetallionen gegen Zinkionen und/oder Protonen ausgetauscht werden. 35

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, wobei neben der Zink-Anode eine weitere sich auflösende Anode vorgesehen wird, welche als Quelle für die mit dem Zink zusammen auf der Substratoberfläche abzuscheidenden Metalle dient und welche in dem den Abscheide-Elektrolyten aufnehmenden Zellraum angeordnet wird. 40
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, wobei die beiden Anoden über einen gemeinsamen Gleichrichter mit dem Substrat elektrisch kontaktiert werden und das Abscheideverhältnis der abzuscheidenden Metalle über die Zusammensetzung des Anolyten, insbesondere dessen Konzentration an Alkalimetallionen, beeinflusst wird. 45

#### Claims

1. A galvanic bath for the deposition of a zinc-bearing layer onto a substrate surface, exhibiting a first cell cavity which contains an acidic deposition electrolyte and also a second cell cavity which contains a neutral or acid zinc-ion-bearing anolyte, wherein the first cell cavity is separated from the second cell cavity by a membrane permeable to cations and wherein a disintegrating zinc anode is disposed in the cell cavity containing the anolyte, **characterized in that** the cell cavity containing the anolyte is hydraulically connected to a device which exchanges foreign metal ions contained in the anolyte for zinc ions and/or protons. 50
2. The galvanic bath according to claim 1, wherein the anolyte contains an acid and/or alkali ions in addition to zinc ions. 55
3. The galvanic bath according to claim 2, wherein the anolyte exhibits between 80 and 500 g/l zinc chloride.
4. The galvanic bath according to claim 2, wherein the anolyte exhibits between 150 and 300 g/l of an alkali halide.
5. The galvanic bath according to one of the claims 2 to 3, wherein the anolyte exhibits between 10 and 30 g/l of an acid.
6. The galvanic bath according to one of the preceding claims, wherein the deposition electrolyte exhibits at

least one metal from the group consisting of nickel, cobalt, manganese and iron, in addition to zinc ions.

7. The galvanic bath according to one of the preceding claims, wherein the membrane permeable to cations is a cation-exchange membrane or a microporous membrane.
8. The galvanic bath according to one of the preceding claims, wherein the device for exchanging any foreign metal ions contained in the anolyte for zinc ions and/or protons is a precipitant or an ion-exchange device.
9. The galvanic bath according to one of the preceding claims, wherein the galvanic bath exhibits several cell cavities containing the zinc-ion-bearing anolyte, each of which are separated from the cell cavity containing the deposition electrolyte by a membrane permeable to cations, wherein the individual cell cavities containing the anolyte are hydraulically connected to one another.
10. The galvanic bath according to one of the preceding claims, wherein the galvanic bath exhibits at least one additional cell cavity, which is also separated from the bath containing the deposition electrolyte by a cation-exchange membrane and contains anolytes exhibiting ions of a metal to be deposited with the zinc on the substrate surface and also containing a disintegrating anode made from the metal to be codeposited.
11. A method for galvanic deposition of a zinc-bearing layer onto a substrate surface, wherein the substrate being coated is brought into contact with an acidic deposition electrolyte containing at least zinc ions in a galvanic bath and a current is applied between the substrate and at least one anode, which is suitable for inducing the deposition of a zinc-bearing layer onto the substrate surface, wherein the galvanic bath is divided into at least two cells and the cells are separated from one another by a membrane permeable to cations, wherein one cell contains the acid to neutral deposition electrolyte and the second cell a neutral or acid anolyte and wherein a disintegrating zinc anode is disposed in the cell containing the anolyte, **characterized in that** the neutral or acid anolyte is at least partially removed from the cell cavity containing it and is conducted via a device in which any foreign metal ions are exchanged for zinc ions and/or protons.
12. The method according to claim 11, wherein an additional disintegrating anode is provided alongside the zinc anode, which serves as a source for the metals to be deposited onto the substrate surface along with the zinc and which is disposed in the cell

cavity containing the deposition electrolyte.

13. The method according to claim 12, wherein the two anodes are in electrical contact with the substrate across a common rectifier and the deposition ratio of the metals being deposited is influenced by the composition of the anolyte, particularly its concentration of alkali metal ions.

## Revendications

1. Bain de galvanoplastie destiné au dépôt d'une couche contenant du zinc sur la surface d'un substrat, comportant une première enceinte cellulaire recevant un électrolyte acide de déposition, ainsi qu'une deuxième enceinte cellulaire recevant un anolyte neutre ou acide contenant des ions de zinc, la première enceinte cellulaire étant séparée de la deuxième enceinte cellulaire par une membrane perméable aux cations, et une anode en zinc destinée à se dissoudre étant disposée dans ladite enceinte cellulaire recevant ledit anolyte, **caractérisé en ce que** ladite enceinte cellulaire recevant ledit anolyte est en communication hydraulique avec un dispositif réalisant l'échange d'ions métalliques étrangers éventuellement contenus dans ledit anolyte contre des ions de zinc et/ou des protons.
2. Bain de galvanoplastie selon la revendication 1, ledit anolyte contenant, outre les ions de zinc, un acide et/ou des ions alcalins.
3. Bain de galvanoplastie selon la revendication 2, ledit anolyte comportant entre 80 et 500 g/l de chlorure de zinc.
4. Bain de galvanoplastie selon la revendication 2, ledit anolyte comportant entre 150 g/l et 300 g/l d'un halogénure alcalin.
5. Bain de galvanoplastie selon l'une des revendications 2 à 3, ledit anolyte comportant entre 10 g/l et 30 g/l d'un acide.
6. Bain de galvanoplastie selon l'une des revendications précédentes, ledit électrolyte de déposition comportant, outre les ions de zinc, au moins un métal du groupe constitué de nickel, de cobalt, de manganèse et de fer.
7. Bain de galvanoplastie selon l'une des revendications précédentes, ladite membrane perméable aux cations étant une membrane d'échange de cations ou une membrane microporeuse.
8. Bain de galvanoplastie selon l'une des revendications précédentes, ledit dispositif destiné à l'échange

d'ions métalliques étrangers éventuellement contenus dans ledit anolyte contre des ions de zinc et/ou des protons étant un compartiment de précipitation ou un dispositif échangeur d'ions.

9. Bain de galvanoplastie selon l'une des revendications précédentes, ledit bain de galvanoplastie comportant plusieurs enceintes cellulaires recevant ledit anolyte contenant des ions de zinc, chacune d'entre elles étant séparée de l'enceinte cellulaire recevant ledit électrolyte de déposition par une membrane perméable aux cations, les enceintes cellulaires recevant ledit anolyte étant en communication hydraulique les unes avec les autres. 5 10 15
10. Bain de galvanoplastie selon l'une des revendications précédentes, ledit bain de galvanoplastie comportant au moins une enceinte cellulaire supplémentaire qui est également séparée du bain recevant ledit électrolyte de déposition par une membrane d'échange de cations et qui reçoit des ions d'un anolyte comportant des ions d'un métal destiné à être co-déposé, avec le zinc, sur la surface du substrat ainsi qu'une anode destinée à se dissoudre laquelle est constituée du métal destiné à être co-déposé. 20 25
11. Procédé d'électrodéposition d'une couche contenant du zinc sur la surface d'un substrat, le substrat destiné à être revêtu étant mis en contact, dans un bain de galvanoplastie, avec un électrolyte acide de déposition contenant au moins des ions de zinc, un courant électrique étant mis en place entre ledit substrat et au moins une anode, ledit courant étant apte à induire le dépôt d'une couche contenant du zinc sur la surface du substrat, ledit bain de galvanoplastie étant divisé en au moins deux cellules et lesdites cellules étant séparées les unes des autres par une membrane perméable aux cations, l'une des cellules recevant ledit électrolyte acide à neutre ou acide, et la deuxième cellule un anolyte neutre ou acide, et une anode en zinc destinée à se dissoudre étant disposée dans la cellule recevant l'anolyte, **caractérisé en que** ledit anolyte neutre ou acide est au moins partiellement extrait de l'enceinte cellulaire le recevant puis passé par un dispositif dans lequel d'éventuels ions métalliques étrangers sont échangés contre des ions de zinc et/ou des protons. 30 35 40 45
12. Procédé selon la revendication 11, une autre anode destinée à se dissoudre, outre ladite anode en zinc, étant prévue dans l'objectif de servir de source des métaux qui doivent être déposés, ensemble avec le zinc, sur la surface du substrat et étant disposée dans l'enceinte cellulaire qui reçoit ledit électrolyte de déposition. 50 55
13. Procédé selon la revendication 12, les deux anodes

étant mises en contact électrique, à travers un redresseur commun, avec le substrat, et le rapport des métaux à déposer au sein du dépôt étant influencé à travers la composition de l'anolyte, notamment par sa concentration en ions métalliques alcalins.

Fig.1

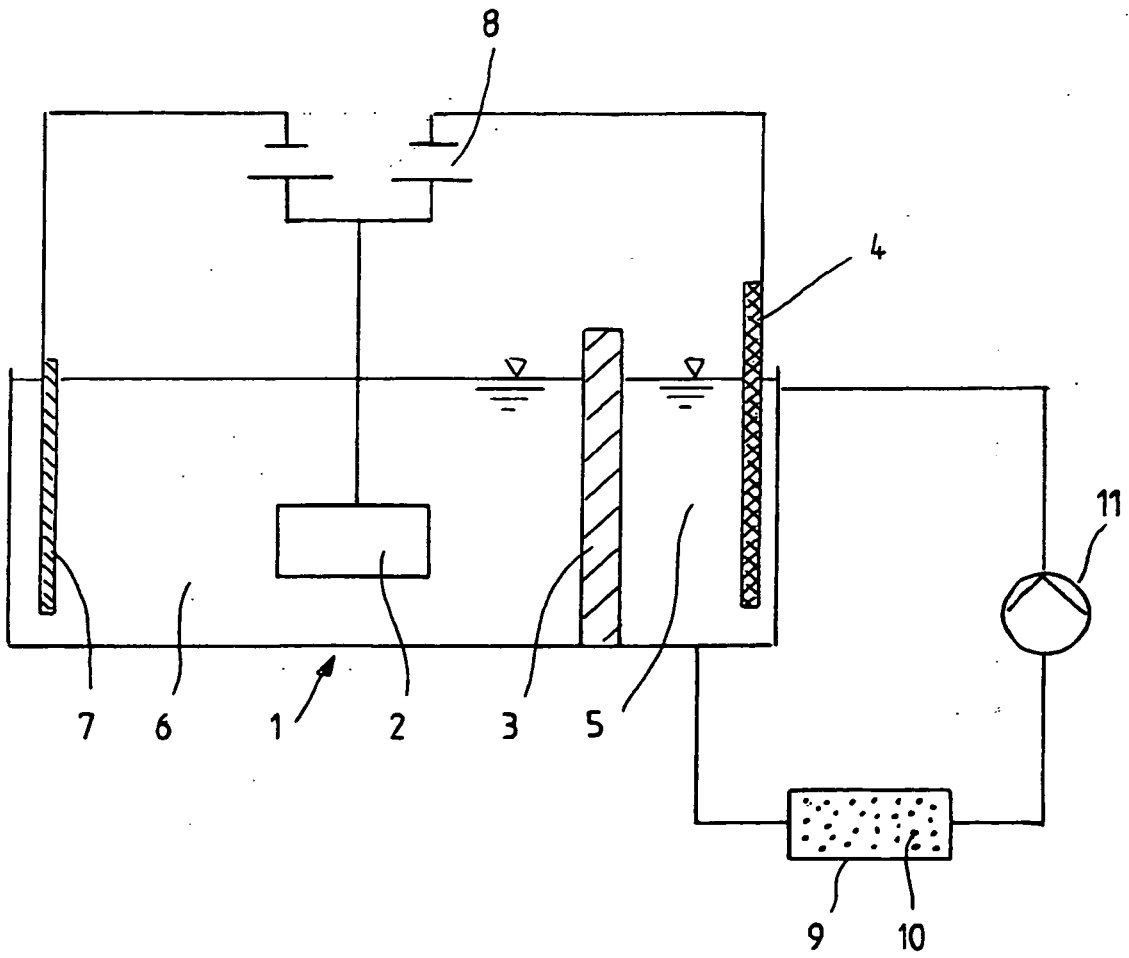
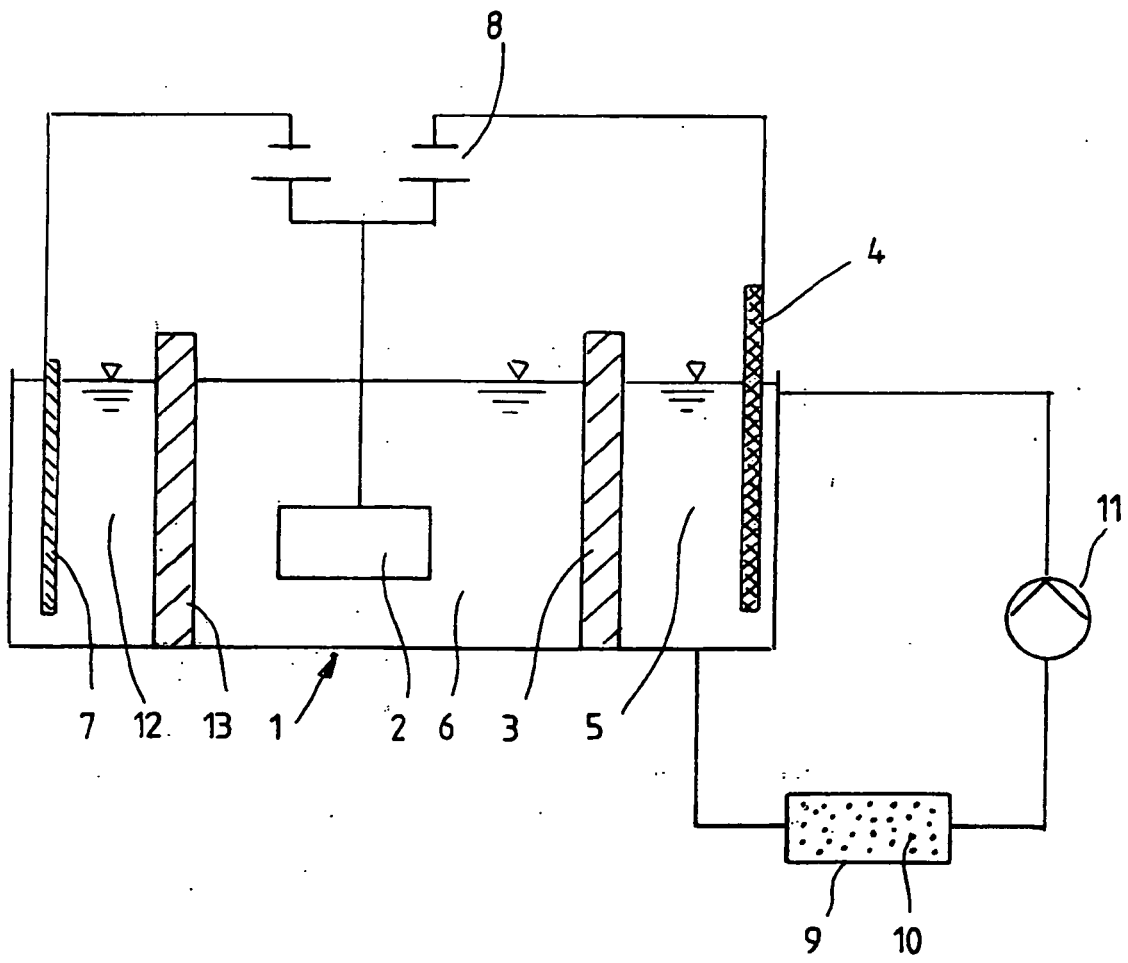


Fig. 2



**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- DE 10306823 A1 [0003]
- DE 10146559 [0003]
- DE 19538419 A1 [0004]
- DE 10322120 A1 [0005]
- EP 1726683 A1 [0006]
- US 200510189231 A1 [0007]
- EP 1717353 A1 [0008]