

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 102 875 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

11.06.2003 Patentblatt 2003/24

(21) Anmeldenummer: **99940077.3**

(22) Anmeldetag: **29.07.1999**

(51) Int Cl.7: **C25D 1/00**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP99/05443

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 00/006807 (10.02.2000 Gazette 2000/06)

(54) **ALKALISCHES ZINK-NICKELBAD**

ALKALI ZINC NICKEL BATH

BAIN ALCALIN DE ZINC-NICKEL

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **30.07.1998 DE 19834353**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.05.2001 Patentblatt 2001/22

(60) Teilanmeldung:
03003890.5

(73) Patentinhaber: **Walter Hillebrand GmbH & Co.
58739 Wickede/Ruhr (DE)**

(72) Erfinder: **HILLEBRAND, Ernst-Walter
D-58739 Wickede (DE)**

(74) Vertreter:

**König, Gregor Sebastian, Dipl.-Biol. et al
König-Szynka-von Renesse
Patentanwälte
Lohengrinstrasse 11
40549 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 410 919

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 198328
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
M11, AN 1983-708398 XP002131380 & JP 58
093886 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 3. Juni
1983 (1983-06-03)**
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 199210
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
M11, AN 1992-075074 XP002131381 & JP 04
017693 A (NIPPON STEEL CORP), 22. Januar
1992 (1992-01-22)**

EP 1 102 875 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Galvanikbad zum Aufbringen von Zink-Nickel-Überzügen mit einer Anode, einer Kathode und einem alkalischen Elektrolyten.

[0002] Es ist bekannt, elektrisch leitende Werkstoffe zur Verbesserung deren Korrosionsbeständigkeit mit Zink-Nickel-Legierungen zu überziehen. Dazu wird in herkömmlicher Weise ein saures Elektrolytbad, beispielsweise mit Sulfat-, Chlorid-, Fluoropromat- oder Sulfamat-Elektrolyten eingesetzt. Bei diesen Verfahren ist die Erzielung einer gleichmäßigen Dicke des Zink-Nickel-Überzuges auf dem zu beschichtenden Werkstoff regelungstechnisch sehr aufwendig und in der Praxis meistens unmöglich.

[0003] Aus diesem Grund werden in jüngster Zeit die in der deutschen Patentschrift 37 12 511 offenbarten alkalischen Zink-Nickel-Galvanikbäder eingesetzt, die beispielsweise folgende Zusammensetzung aufweisen:

11,3	g/l ZnO
4,1	g/l NiSO ₄ *6H ₂ O
120	g/l NaOH
5,1	g/l Polyethylenimin.

[0004] Die in dem Galvanikbad enthaltenen Amine dienen als Komplexbildner für die Nickelionen, welche im alkalischen Medium ansonsten unlöslich sind. Die Zusammensetzung der Bäder variiert je nach Hersteller.

[0005] Betrieben werden die Galvanikbäder gewöhnlich mit unlöslichen Nickelanoden. Die Zinkkonzentration wird durch Zugabe von Zink und die Nickelkonzentration durch Addition einer Nickellösung, zum Beispiel einer Nickelsulfat-Lösung, konstant gehalten.

[0006] Diese Bäder zeigen jedoch nach einigen Stunden Betrieb eine Farbänderung von ursprünglich blauviolett nach braun. Nach mehreren Tagen bzw. Wochen verstärkt sich diese Färbung und es ist eine Trennung des Bades in zwei Phasen feststellbar, wobei die obere Phase dunkelbraun ist. Diese Phase bewirkt erhebliche Störungen der Beschichtung der Werkstücke, wie beispielsweise ungleichmäßige Schichtdicken oder Bläschenbildung. Eine kontinuierliche Reinigung des Bades, d.h. ein kontinuierliches Abschöpfen dieser Schicht, ist somit unumgänglich. Diese ist aber zeit- und kostenaufwendig.

[0007] Des weiteren kann nach einigen Wochen des Betriebs Cyanid in den Bädern nachgewiesen werden. Die Cyanidbelastung erfordert ein regelmäßiges Erneuern des Bades und eine spezielle Abwasserbehandlung, die sich erheblich auf die Betriebskosten des Bades auswirkt. Dies gilt um so mehr, als die Abwässer eine sehr hohe Organikkonzentration aufweisen und mit einem CSB-Wert von ca. 15.000 bis 20.000 mg/l die Cyanidentgiftung erschweren. Das Einhalten der vom Gesetzgeber vorgegebenen Abwasserwerte (Nickel 0,5 ppm und Zink 2 ppm) ist dann nur noch durch umfang-

reichen Zusatz von Chemikalien möglich.

[0008] Die Ausbildung der zweiten Phase ist auf eine Reaktion der Amine zurückzuführen, die in alkalischer Lösung an Nickelanoden zu Nitrilen (unter anderen auch zu Cyanid) umgesetzt werden. Aufgrund der Zersetzung der Amine muß dem Bad zudem kontinuierlich neuer Komplexbildner zugegeben werden, was die Kosten des Prozesses in die Höhe treibt.

[0009] Andere Anoden als Nickel-Anoden können nicht eingesetzt werden, weil diese sich in dem alkalischen Elektrolyten auflösen, was ebenfalls nachteilige Auswirkungen auf die Qualität der Beschichtung mit sich bringt.

[0010] Vor diesem Hintergrund liegt der Erfindung das Problem zugrunde, ein alkalisches Zink-Nickel-Galvanikbad zu schaffen, welches kostengünstig Zink-Nickel-Beschichtungen von hoher Qualität liefert.

[0011] Zur Lösung dieses Problems schlägt die Erfindung vor, die Anode von dem alkalischen Elektrolyt durch eine Ionenaustauschermembran zu trennen.

[0012] Durch diese Trennung wird die Reaktion der Amine an der Nickelanode vermieden, was zur Folge hat, daß keine unerwünschten Nebenreaktionen ablaufen, die Entsorgungsprobleme bereiten oder zu einer zweiten Phase auf dem Bad absetzenden Reaktionsprodukten führen und die Qualität des Zink-Nickel-Überzuges nachteilig beeinflussen. Das aufwendige Abschöpfen dieser Schicht sowie das Erneuern des Bades wird durch die Erfindung überflüssig. Ferner ist eine erhebliche Qualitätsverbesserung der Beschichtung zu verzeichnen.

[0013] Als besonders vorteilhaft hat sich der Einsatz einer Kationenaustauschermembran aus einem perfluorierten Polymer herausgestellt, da diese einen vernachlässigbaren elektrischen Widerstand, jedoch eine hohe chemische und mechanische Widerstandsfähigkeit besitzen.

[0014] Des weiteren entfällt die Cyanidvergiftung des Abwassers, wodurch die gesamte Abwasserreinigung erheblich vereinfacht wird. Darüber hinaus wird das Auffüllen des Elektrolyten mit Komplexbildner überflüssig, da dieser sich nicht mehr zersetzt und seine Konzentration im Bad annähernd konstant bleibt. Das Verfahren wird dadurch erheblich kostengünstiger.

[0015] Das Zink-Nickelbad fungiert bei der erfindungsgemäßen Lösung als Katholyt. Als Anolyt können beispielsweise Schwefel- oder Phosphorsäure eingesetzt werden. Als Anodenmaterial kommen in der erfindungsgemäßen Galvanikzelle übliche Anoden, wie z.B. platiniierte Titan-anoden infrage, da diese nicht mehr dem basischen Zink-Nickelbad ausgesetzt sind.

[0016] Die vorliegende Erfindung wird anhand des in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert. In der Zeichnung zeigt:

Fig. 1 den schematischen Aufbau eines erfindungsgemäßen Galvanikbades.

[0017] In Fig. 1 ist eine Galvanikzelle 1 dargestellt, die eine Anode 2 und eine Kathode 3, bei der es sich um das zu beschichtende Werkstück handelt, aufweist. Der die Kathode umgebende Katholyt 4 ist alkalisch und besteht aus einem Zink-Nickel-Galvanikbad bekannter Zusammensetzung, bei dem als Komplexbildner für die Nickelionen Amine eingesetzt werden. Der die Anode 2 umgebende Anolyt 5 kann beispielsweise aus Schwefel- oder Phosphorsäure bestehen. Anolyt 5 und Katholyt 4 sind durch eine perfluorierte Kationenaustauschermembran 6 voneinander getrennt. Diese Membran 6 ermöglicht einen ungehinderten Stromfluß durch das Bad, verhindert jedoch, daß der Katholyt 4, insbesondere die darin enthaltenen Amine, mit der Anode 2 in Kontakt kommt, wodurch die in der Beschreibungseinleitung ausführlich dargelegten Reaktionen einschließlich deren nachteiligen Auswirkungen vermieden werden.

Patentansprüche

1. Alkalisches Galvanikbad (1) zum Aufbringen von Zink-Nickel-Überzügen mit einer Anode (2), einer Kathode (3) und einem alkalischen Katholyten (4) in dem Amine als Komplexbildner für die Nickelionen eingesetzt werden, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Anode von dem alkalischen Katholyten durch eine Ionenaustauschermembran (6) getrennt ist.
2. Galvanikbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Anode (2) durch eine perfluorierte Kationenaustauschermembran (6) von dem alkalischen Katholyten (4) getrennt ist.
3. Galvanikbad nach Anspruch 1 oder 2, **gekennzeichnet durch** Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, Amidosulfonsäure und/oder Phosphonsäure als Anolyt (5).
4. Galvanikbad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **gekennzeichnet durch** eine platinisierte Titananode.

Claims

1. Alkaline electroplating bath (1) for applying electroplates of zinc-nickel comprising an anode (2), a cathode (3), and an alkaline catalyst in which amines are used as complexing agents for the nickel-ions, wherein the anode is separated from the catalyst by an ion exchange membrane.
2. Electroplating bath as claimed in claim 1 wherein the anode (2) is separated from the alkaline catalyst (4) by a perfluorinated cation exchange membrane (6).

3. Electroplating bath as claimed in 1 or 2 wherein sulfuric acid, phosphoric acid, methane sulfonic acid, amido sulfonic acid and/or phosphonic acid are used as anolyte (5).

4. Electroplating bath as claimed in one of the claims 1 to 3 **characterized by** a platinized titanium anode.

Revendications

1. Bain électrolytique alcalin (1) pour l'application de revêtements de zinc-nickel, comportant une anode (2), une cathode (3) et un catholyte alcalin (4) dans lequel on utilise des amines en tant qu'agent complexant pour les ions nickel, **caractérisé en ce que** l'anode est séparée du catholyte alcalin par une membrane échangeuse d'ions (6).
2. Bain électrolytique selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'anode (2) est séparée du catholyte alcalin (4) par une membrane perfluorée échangeuse de cations (6).
3. Bain électrolytique selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé par** de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique, de l'acide méthanesulfonique, de l'acide amidosulfonique et/ou de l'acide phosphonique en tant qu'anolyte (5).
4. Bain électrolytique selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé par** une anode de titane platinée.

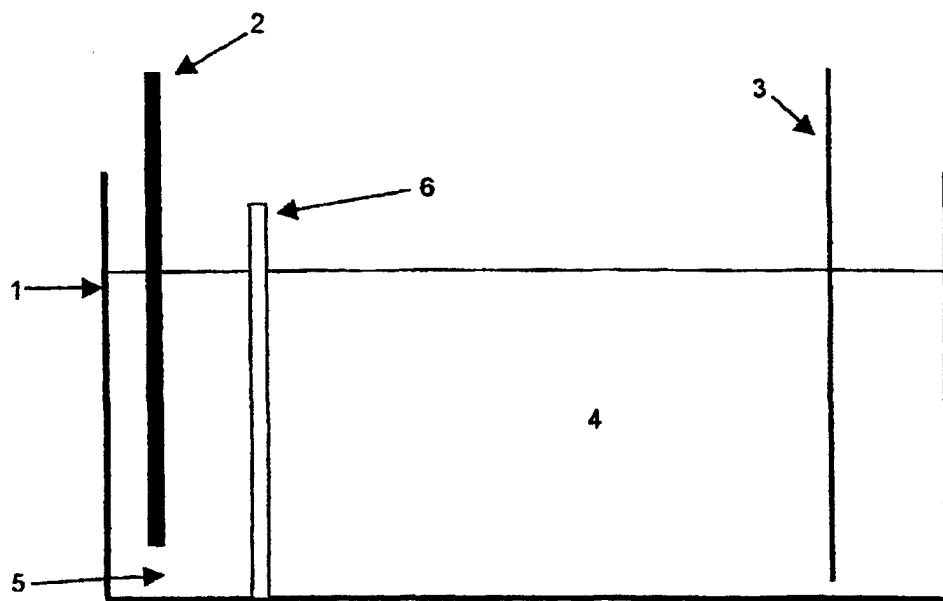


Fig. 1