

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89102319.4**

51 Int. Cl.4: **C25D 5/10 , C25D 3/02**

22 Anmeldetag: **10.02.89**

30 Priorität: **12.02.88 DE 3804303**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.08.89 Patentblatt 89/33

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **Studiengesellschaft Kohle mbH**
Kaiser-Wilhelm-Platz 1
D-4330 Mülheim/Ruhr(DE)

72 Erfinder: **Lehmkuhl, Herbert, Prof. Dr.**
Kaiser-Wilhelm-Platz 1
D-4330 Mülheim/Ruhr(DE)
Erfinder: **Mehler, Klaus-Dieter**
Kaiser-Wilhelm-Platz 1
D-4330 Mülheim/Ruhr(DE)

74 Vertreter: **von Kreisler, Alek, Dipl.-Chem. et al**
Patentanwälte Von Kreisler-Selting-Werner
Deichmannhaus am Hauptbahnhof
D-5000 Köln 1(DE)

54 **Verfahren zur Haftvermittlung zwischen Metallwerkstoffen und galvanischen Aluminiumschichten und hierbei eingesetzte nichtwässrige Elektrolyte.**

57 Offenbart werden Verfahren zur Metallbeschichtung von Metallwerkstoffen, insbesondere niedriglegierten hochfesten Stählen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß aus nichtwässrigen Elektrolyten galvanisch Haftvermittlungsschichten aus Eisen, Eisen und Nickel, Nickel, Cobalt, Kupfer oder Legierungen der vorstehend genannten Metalle oder Zinn-Nickel-Legierungen auf diese Metallwerkstoffe abgeschieden und darauf dann anschließend in an sich bekannter Weise galvanisch Aluminium abgeschieden wird.

EP 0 328 128 A1

Verfahren zur Haftvermittlung zwischen Metallwerkstoffen und galvanischen Aluminiumschichten und hierbei eingesetzte nichtwäßrige Elektrolyte

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Metallbeschichtung von Metallwerkstoffen, insbesondere von niedriglegierten, hochfesten Stählen.

Die Erfindung betrifft außerdem die im Rahmen des obigen Verfahrens eingesetzten nichtwäßrigen Elektrolyte.

Bestimmte Metalle, wie beispielsweise Kupfer, können nach entsprechenden mechanischen und/oder chemischen Vorbehandlungen zur Entfernung von Fett- und/oder Oxidschichten von der Oberfläche der Werkstücke direkt mit Aluminium haftfest galvanisch beschichtet werden. Auf anderen Metallen, wie beispielsweise Eisenwerkstoffen und insbesondere Spezialstählen, können im allgemeinen auf gleiche Weise keine haftfesten Schichten von Galvanoaluminium erhalten werden.

Daher wurden verschiedene Verfahren zur Vorbereitung von Werkstücken aus elektrisch leitfähigen Materialien, insbesondere Metallen für eine haftfeste galvanische Beschichtung mit Aluminium, vorgeschlagen.

Die DE-PS 22 60 191 (Siemens AG, Priorität: 08.12.1972) beschreibt ein solches Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß zumindest der letzte, der Formgebung der Werkstücke dienende Verfahrensschritt unter aprotischem wasser- und sauerstoff-freiem Schutzmedium durchgeführt wird. In den Beispielen wird als letzter der Formgebung dienender Verfahrensschritt Fräsen, Sägen oder Schmirgeln genannt.

In der DE-OS 31 12 919 (Siemens AG, Priorität: 31.03.1981) wird vorgeschlagen, zur Haftvermittlung auf Eisenwerkstücken galvanisch aus wäßrigen Lösungen dünne Schichten aus Kobalt oder Kobaltlegierungen aufzubringen. Zur Haftvermittlung mit dem anschließend galvanisch aufzubringenden Aluminium sollen Schichtdicken von maximal 1 µm ausreichen.

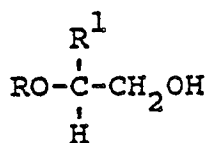
Bereits früher (H. Lehmkuhl, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1954) wurde empfohlen, galvanisch aus wäßrigen Elektrolyten abgeschiedene Kupferschichten zur Haftvermittlung zwischen Eisenwerkstücken und galvanisch erzeugten Aluminiumschichten zu verwenden.

Entscheidender Nachteil der beiden zuletzt genannten Verfahrensweisen ist, daß bei der galvanischen Abscheidung der als Haftvermittler dienenden Metalle aus wäßrigen Lösungen eine Mitabscheidung von Wasserstoff nicht zu vermeiden ist. Niedriglegierte hochfeste Stähle, wie beispielsweise in Tabelle 1 angegeben, sind jedoch sehr versprödungsempfindlich gegenüber Wasserstoff. Wäßrige Elektrolytlösungen sind daher zur Beschichtung solcher Stähle ungeeignet.

Die Erfindung betrifft folglich Verfahren zur Metallbeschichtung von Metallwerkstoffen, insbesondere niedriglegierten hochfesten Stählen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß aus nichtwäßrigen Elektrolyten galvanisch Haftvermittlungsschichten aus Eisen, Eisen und Nickel, Nickel, Cobalt, Kupfer oder Legierungen der vorstehend genannten Metalle oder Zinn-Nickel-Legierungen auf diese Metallwerkstoffe abgeschieden und darauf dann anschließend in an sich bekannter Weise galvanisch Aluminium abgeschieden wird.

Bei Verwendung dieser Metalle als Zwischenschichten für eine anschließende Aluminierung auf galvanischem Weg ist im allgemeinen eine Schichtdicke von 1 bis 4 µm ausreichend, um Haftung zwischen Werkstoff, Zwischenschicht und Galvanoaluminiumschicht zu gewährleisten.

Als Elektrolyte werden, um die Abscheidung von Wasserstoff und die damit verbundene Gefahr der Versprödung der Werkstoffe zu vermeiden, Lösungen wasserfreier Metallsalze des Fe, Co, Ni, Cu oder Sn, insbesondere deren wasserfreie Halogenide und/oder die Komplexverbindungen dieser Metallhalogenide mit Ethern, wie beispielsweise Tetrahydrofuran, oder mit Alkoholen, wie beispielsweise Ethanol, in wasserfreien Alkylhalobethern eines C₂-C₃-Alkylenglykols der Formel



in der

R für C₁ bis C₆ und Phenyl, und

R¹ für H oder Methyl steht,

oder Mischungen dieser Lösungen unter Zusatz wasserfreier Leitsalze, insbesondere Lithiumchlorid, Lithi-

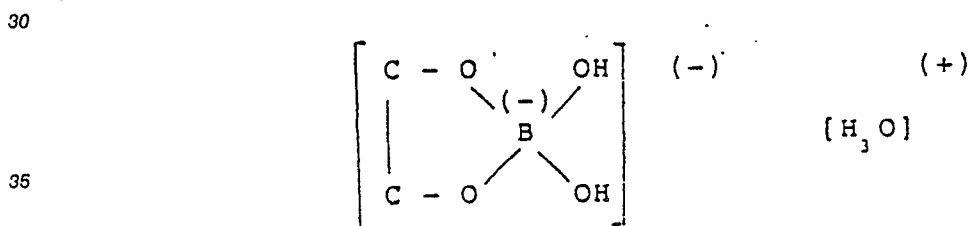
umbromid oder entsprechende Tetraorganylammoniumhalogenide verwendet.

Weiter werden als lösliche Anoden zweckmäßig solche aus dem betreffenden Metall oder bei der Abscheidung von Legierungen solche aus den abzuscheidenden Metallen oder entsprechende Legierungsanoden eingesetzt.

Bei Fe-, Co-, Ni- und Sn-Verbindungen werden zweckmäßig die Metall(II)-Verbindungen eingesetzt, bei der Abscheidung von Cu geht man im allgemeinen von Cu(I)-Verbindungen aus.

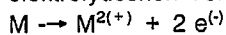
Die Verwendung von 2-Ethoxyethanol als Lösungsmittel von Elektrolyten zur Abscheidung von Cu, Ni, Co ist von A.L. Chaney, C.A. Mann, J. Phys. Chem 35 (1931) 2289 beschrieben worden. Im Gegensatz zum erfindungsgemäßen Verfahren wurden jedoch nur die Wasser enthaltenen Verbindungen $(\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, $(\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ und $(\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ beschrieben. Die Art der Metallabscheidung wird von den Autoren beim Cu als gut, beim Ni als weniger gut, weil spröde, und beim Co auch als weniger gut, weil schwarz, schwammig beschrieben. Ob diese Schichten als Haftvermittlungsschichten für Galvanoaluminium geeignet sind, ist nicht bekannt. Dies muß jedoch, insbesondere wegen der Eigenschaften der Ni- oder Co-Schichten, wie Sprödigkeit oder schwammiger Charakter, bezweifelt werden. Auf jeden Fall bleibt bei den durch die Metallsalze eingebrachten Wasseranteilen die Mitabscheidung von Wasserstoff unvermeidbar und damit verbunden die Gefahr der Versprödung der Werkstoffe durch Wasserstoff erhalten.

Die von A.J. Dill (Plating 1972, 59 (11), 1048-1052, Galvano-Organ 1974, 43, 151-156) beschriebene Abscheidung von Nickel aus Lösungen von $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Ethylenglykol (1,2-Ethandiol) geht ebenfalls von einem wasserhaltigen Metallsalz aus. Die Mitabscheidung von Wasserstoff kann daher nicht vermieden werden. Ähnliches gilt für die von A.A. Sarabi, V.B. Singh, Indian J. of Technology 25 (1987) 119 untersuchte Nickelabscheidung aus 0.2 M Lösungen von NiCl_2 nicht definierten Wassergehaltes oder $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 1,2-Ethandiol oder 2-Methoxyethanol unter Zusatz von Borsäure (0.2 M). In 2-Methoxyethanol- $\text{NiCl}_2\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-x H}_2\text{O}$ -Elektrolyten sind die Nickelabscheidungen gleichmäßig, grauglänzend und haftend bei Stromdichten von 0.1-0.3 A/dm², bei höheren Stromdichten zeigen sie eine Tendenz sich abzuschälen. Da die kathodischen Stromausbeuten nur 90-98 % betragen, muß angenommen werden, daß Wasserstoff mit abgeschieden wird. Hierzu ist allgemein bekannt (F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1967, S. 245), daß Borsäure mit Alkoholen sehr leicht unter Abspaltung von Wasser Borsäureester bildet. Mit 1,2-Alkandiol, wie 1,2-Ethandiol, entstehen stark saure Chelatkomplexe vom Typ

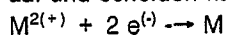


Beide Effekte verstärken die Gefahr der Wasserstoffabspaltung.

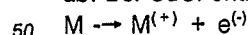
Diese Gefahr besteht beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht, da hier die wasserfreien Salze eingesetzt werden und das Lösungsmittel ebenfalls wasserfrei und ohne Zusatz von Säuren, insbesondere Borsäure, verwendet wird. Die anodischen und kathodischen Stromausbeuten sind bezogen auf aufgelöstes bzw. abgeschiedenes Metall quantitativ. Wasserstoff wird nicht abgeschieden. 1 Faraday, d.s. 26.8 Ampere-stunden, lösen anodisch 55.85/2 g Eisen, 58.94/2 g Kobalt oder 58.71/2 g Nickel entsprechend dem elektrolytischen Vorgang



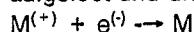
auf und scheiden kathodisch die gleichen Metallmengen entsprechend



ab. Bei CuCl enthaltenden Elektrolytlösungen werden pro 1 Faraday 63.54 g Cu entsprechend



aufgelöst und die gleiche Metallmenge entsprechend



kathodisch abgeschieden. Als wasserfreie Metallsalze werden bevorzugt die wasserfreien Metaldichloride oder -dibromide bei Fe, Co und Ni bzw. Kupfer(I)chlorid oder -bromid oder deren Additionsverbindungen mit Alkoholen, wie beispielsweise Methanol oder Ethanol, oder mit Ethern, wie z.B. Diethylether, THF oder Dimethoxyethan, verwendet.

Als Lösungsmittel werden Alkylhalbether eines Alkylenglykols wie 1-Alkoxy-2-hydroxyethan oder 1-Alkoxy-2-hydroxypropan, insbesondere die leicht und preiswert zugänglichen Halbether des 1,2-Ethandiols

ROCH₂CH₂OH, bevorzugt solche mit R = Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl oder solche des 1,2-Propandiols, insbesondere CH₃CH(OH)CH₂OCH₃, eingesetzt.

Als Metallsalzkonzentration in diesen Lösungsmitteln werden 0,02 bis 0,1 M, bevorzugt 0,044 bis 0,05 M Lösungen empfohlen. Die Konzentrationen an Leitsalz, insbesondere Lithiumbromid, sollten von etwa

5 gleicher bis doppelter Größenordnung sein.
Die Elektrolysetemperaturen liegen zwischen Raumtemperatur und ca. 120 °C bevorzugt werden Temperaturen zwischen 50 und 80 °C. Gute, gleichmäßige und glänzende Metallschichten aus Fe, Co, Ni oder Cu lassen sich mit Stromdichten zwischen 0,2 und 1,5 A/dm² erreichen, bevorzugt werden 0,5 bis 1,0 A/dm², siehe Tabelle 1.

10 Bei Legierungsabscheidungen werden erfindungsgemäß im allgemeinen Mischungen aus Lösungen der Metallsalze der Legierungsbestandteile eingesetzt. Als Anoden können dann entweder solche aus entsprechenden Legierungen oder mehrere Elektroden aus den Metallen der einzelnen Legierungsbestandteile verwendet werden. Bei Vorhandensein eines größeren Elektrolytvorrats ist es möglich, nur mit der Anode aus einem der Legierungsbestandteile zu arbeiten. Die Konzentration des anderen Legierungsbestandteils

15 muß dann in der Lösung durch Zugabe des entsprechenden Salzes von Zeit zu Zeit aufgefrischt werden. Wenn die Abscheidungstendenzen der Einzelmetalle sehr verschieden sind, lassen sich bei Verwendung von Legierungsanoden auch Elektrolyte verwenden, die nur das Salz des sich schwerer abscheidenden Metalls enthalten.

Die Zusammensetzung der abzuscheidenden Legierung kann in weiten Bereichen variiert werden (siehe

- 20 Tabelle 2) und zwar
1. durch Veränderung des Verhältnisses der Metallsalze im Elektrolyten zueinander und/oder
 2. durch Verwendung von mehreren Anoden unterschiedlicher wirksamer Fläche aus den Metallen der einzelnen Legierungsbestandteile und/oder
 3. bei Einsatz mehrerer Anoden aus den Metallen der Legierungsbestandteile durch unterschiedliche

25 Stromkreise zwischen der Kathode und den einzelnen Anoden.

Um eine Luftoxidation der Metallsalzlösungen und/oder der galvanisch abgeschiedenen Metallschichten zu vermeiden, werden die Elektrolysen in geschlossenen Gefäßen in einer Inertgasatmosphäre von z.B. Argon und/oder Lachgas und/oder Stickstoff ausgeführt. Nach Beendigung der Zwischenbeschichtung

30 werden die Werkstücke zunächst mit dem Lösungsmittel des Elektrolyten gewaschen. Nach Abtropfen des Lösungsmittels und Trocknen im Inertgasstrom oder im Vakuum werden die Werkstücke mit trockenem Toluol gewaschen und dann über eine Inertgasschleuse in das Aluminierbad überführt. Besonderer Vorteil einer solchen Verfahrensweise ist, daß auf der Metalloberfläche keine neue Oxid- oder Wasserschicht gebildet werden kann. Weiter entfallen nachträgliche aufwendige Trocknungsverfahren vor Eintritt in das

35 Aluminierbad, wie beispielsweise die Behandlung mit Netzmittel enthaltenden Fluorkohlenwasserstoffen.

Die Erfindung wird anhand der in den folgenden beiden Tabellen beschriebenen Ausführungsbeispiele erläutert.

40 Beispiel 1

Als Elektrolysezelle dient ein zylindrisches Glasgefäß mit oben plan geschliffenem Rand, das mit einem Deckel aus isolierendem Material fest verschlossen werden kann. Am Deckel ist zwischen zwei Anodenplatten aus dem elektrochemisch aufzulösenden Metall, z.B. Nickel, eine Kathode aus dem zu beschichtenden

45 Werkstoff, z.B. WL-1.6359 aufgehängt. Die Befestigungen der Elektroden dienen gleichzeitig als Stromzuführung. Die trockene Zelle wird mit Inertgas gefüllt, z.B. Argon oder Stickstoff. Zur Beschichtung der Kathode mit Nickel wird als Elektrolyt eine Lösung von 0,05 mol NiCl₂ · 0,63 THF und 0,05 mol LiBr in 1 Liter CH₃OCH₂CH₂OH eingesetzt. Es wird bei 60 °C mit einer Kathodenstromdichte von 0,5 A/dm² bei ca. 3-4 Volt und guter Durchmischung des Elektrolyten solange elektrolysiert, bis sich eine 1 µ dicke

50 Nickelschicht auf der Kathode abgeschieden hat. Bezogen auf die Strommenge sind die anodischen und kathodischen Stromausbeuten quantitativ.

In analoger Weise wurden andere, in Tabelle 1 aufgeführte Metallabscheidungen mit den in Tabelle 1 angegebenen Elektrolyten ausgeführt.

Tabelle 1

5

Haftvermittlung von Galvanoaluminium auf Eisenwerkstoffen durch Zwischenschichten aus Ni oder Fe und Ni bzw. Fe-Ni-Legierung (Die Qualität der Haftvermittlung zwischen Werkstoff und Galvanoaluminium-Schicht war in allen Fällen sehr gut, geprüft mit Tape-Test,

10

Werkstoff ^{a)} Bezeichnung	Zusammensetzung [%] ^{c)}	Haftvermittlung durch	Elektrolyt ^{b)}
WL-1.6359	0.05-0.15 Al; 7.0-8.5 Co; 4.6-5.2 Mo; 17-19 Ni; 0.3-0.6 Ti	1 µm Ni	A
15 WL-1.6358	0.03 C; 5.3 Mo; 18.5 Ni; 9.0 Co; 0.6 Ti; 0.1 Al	1 µm Ni oder 3 µm Sn-Ni- Legierung (4:1)	A E
WL-1.7734	0.12-0.18 C; 0.8-1.1 Mn; 1.25-1.5 Cr; 0.8-1.0 Mo; 0.2-0.3 V; 0-0.2 Si	1.5 µm Fe 3 µm Ni	B A
20 WL-1.7102	0.52-0.56 C; 1.4-1.7 Si; 0.6-0.8 Mn; 0.03 P; 0.05 S; 0.4-0.6 Cr	5 µm Fe 3 µm Ni	B A
WL-1.1248	0.7-0.8 C; 0.15-0.35 Si; 0.035 P; 0.035 S; 0.6-0.8 Mn	5 µm Fe 3 µm Ni oder 3-4 µm Fe-Ni- Legierung (1:1)	B A C
25 WL-1.7176	0.52-0.59 C; 0.15-0.4 Si; 0.7-1.0 Mn; 0.035 P; 0.035 S; 0.6-0.9 Cr	3 µm Fe 4 µm Ni oder 3 µm Fe-Ni- Legierung (1:1)	B A C
30 WL-1.8159	0.47-0.55 C; 0.4 Si; 0.7-1.1 Mn; 0.035 P; 0.03 S; 0.9-1.2 Cr; 0.1-0.2 V	3 µm Ni-Cu- Legierung (1:1-1:2)	D

a) Als Kathode verwendet. Anode bestand aus dem jeweiligen Beschichtungsmetall. Die Elektrolysetemperatur betrug 60 °C, die kathodische Stromdichte 0.3-0.6 A/dm².

35

A: 0.05 M NiCl₂ · 0.63 THF, 0.05 M LiBr in CH₃OCH₂CH₂OH;
B: 0.05 M FeCl₂ · 1.25 THF, 0.05 M LiBr in CH₃OCH₂CH₂OH;
C: 0.04 M NiCl₂ · 0.63 THF, 0.01 M FeCl₂ · 1.25 THF, 0.05 M LiBr
in CH₃OCH₂CH₂OH;
D: siehe Versuch 8, Tabelle 2;
E: siehe Versuch 7, Tabelle 2

40

c) Rest ist Fe

Die Klassifizierung der Werkstoffe entspricht dem "Werkstoffleistungsblatt, Handbuch der deutschen Luftfahrt"

45

(WL) (siehe z.B. "Edelstähle und Sonderwerkstoffe für die Luft- und Raumfahrt", Krupp Stahl AG, Broschüre No.: 4400 (Dezember 1982)).

50

Beispiel 2

Dieses Beispiel beschreibt den in Tabelle 2 aufgeführten Versuch 1 detailliert. Eine 0.05 molare (M) Lösung von LiBr in CH₃OCH₂CH₂OH, die außerdem noch 0.029 M an NiCl₂ und 0.015 M an FeCl₂ ist, wird bei 65 °C in einer Inertgasatmosphäre mit einer Stromdichte von 0.5 A/dm² elektrolysiert. Als Anoden werden Nickel- und Eisenblech verwendet; das Flächenverhältnis beider Metallanoden ist 1.0 : 0.5. Als Kathode wird ein Werkstück aus WL-1.7176 eingesetzt. Man elektrolysiert solange, bis sich auf der Kathode eine ca. 3 µm dicke Legierungsschicht abgeschieden hat. Die Legierung besteht zu 75 % aus Fe und zu 25

% aus Ni. Die Versuche 2-9 wurden analog mit den in Tabelle 2 angegebenen Elektrolyten und Anoden durchgeführt.

5 Nach der Zwischenbeschichtung entsprechend den Beispielen 1 und 2 und den in Tabelle 1 und 2 zusammengefaßten Versuchen werden die Werkstücke mit dem Lösungsmittel des Elektrolyten gewaschen und im Inertgasstrom getrocknet. Dann wäscht man die Werkstücke mit trockenem Toluol und überführt sie über eine Inertgasschleuse in das Aluminierbad.

10 Um ein quantitatives Maß für die Haftfestigkeit galvanisch erzeugter Schichten auf Werkstoffen zu erhalten, bedient man sich Verfahren zur Messung der Kraft, die benötigt wird, um den Niederschlag von der Unterlage abzureißen. Der "Tape-Test" ist eine quantitativ vergleichende Methode, die Bewertungen der Haftung auf einfache Weise ermöglicht. Dazu wird zunächst ein Klebestreifen fest auf die Galvanoschicht gepreßt und dann rasch abgerissen. Bei schlechter oder mäßiger Haftung löst sich dabei die Galvano-
schicht zusammen mit dem Klebestreifen von der Werkstoffunterlage. Bei guter Haftung werden nur kleine Bezirke der Galvanoschicht abgelöst und bei sehr guter Haftung bleibt die Bindung der Galvanoschicht an die Unterlage vollständig erhalten.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2

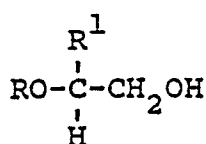
Legierungsabscheidungen zur
Haftvermittlung von Galvanoaluminium

10	Vers.Nr.	Metallsalz Konzentration ^{a)} [Molarität]	Anode (Flächenver- hältnis)	Strom- dichte [A/dm ²]	Zusammensetzung der Legierungsschicht
15	A) mehrere Anoden mit unterschiedlichen Flächen aus verschiedenen Metallen				
20	1	0.029 NiCl ₂ 0.015 FeCl ₂	Ni; Fe (1:0.5)	0.5	75% Fe, 25% Ni
20	2	0.037 NiCl ₂ 0.009 FeCl ₂	Ni:Fe (1:0.21)	0.5	55% Fe, 45% Ni
25	3	0.037 NiCl ₂ ^{b)} 0.009 FeCl ₂	Ni:Fe (1:0.21)	0.5	55% Fe, 45% Ni
25	4	0.043 NiCl ₂ 0.005 FeCl ₂	Ni:Fe (1:0.13)	0.5	30% Fe, 70% Ni
30	5	0.032 NiCl ₂ 0.018 CoCl ₂	Ni:Co (1:0.58)	0.5	47% Co, 53% Ni
30	6	0.028 NiCl ₂ 0.005 FeCl ₂ 0.015 CoCl ₂	Ni:Co:Fe (1:0.5:0.7)	0.5	36% Fe, 25% Co, 39% Ni
35	7	0.034 NiCl ₂ 0.016 SnCl ₂	Ni:Sn (1:0.78)	0.5	80% Sn, 20% Ni
40	B) Legierungsanode				
40	8	0.05 NiCl ₂	Ni/Cu <24:76>	0.5	54% Cu, 46 % Ni
45	9	0.038 NiCl ₂ 0.013 FeCl ₂	Ni/Cu <24:76>	0.5	29% Fe, 58% Cu, 13% Ni
45	a)	Lösungsmittel: CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH, Leitsalz LiBr : 0.05 M; Elektrolysetemperatur 60 °C			
50	b)	Ähnliche Ergebnisse werden in CH ₃ CH(OH)CH ₂ OCH ₃ erhalten:			
50		0.04 M NiCl ₂ -0.01 M FeCl ₂ ; Anodenverhältnis: Ni:Fe = 1:0.24;			
50		60 °C. Gleiches gilt für C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ OH : 0.04 M NiCl ₂ - 0.01 M			
50		FeCl ₂ ; Anodenverhältnis: Ni:Fe = 1:0.24; 70 °C,			
55		Legierungszusammensetzung: 55 % Ni, 45 % Fe.			

Ansprüche

1. Verfahren zur Metallbeschichtung von Metallwerkstoffen, insbesondere niedriglegierten hochfesten Stählen, dadurch gekennzeichnet, daß aus nichtwäßrigen Elektrolyten galvanisch Haftvermittlungsschichten aus Eisen, Eisen und Nickel, Nickel, Cobalt, Kupfer oder Legierungen der vorstehend genannten Metalle oder Zinn-Nickel-Legierungen auf diese Metallwerkstoffe abgeschieden und darauf dann anschließend in an sich bekannter Weise galvanisch Aluminium abgeschieden wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtwäßriger Elektrolyt Lösungen wasserfreier Metallsalze des Eisens, Cobalts, Nickels, Kupfers oder Zinns, insbesondere deren wasserfreie Chloride und/oder deren wasserfreie Bromide und/oder die Komplexbverbindungen der Metallchloride und/oder Metallbromide mit Ethern oder mit Alkoholen, in wasserfreien Alkylhalbthern eines C₂ bis C₃-Alkylenglykols der Formel



in der

R für C₁ bis C₆ und Phenyl, und
R¹ für H oder Methyl steht,

oder Mischungen dieser Lösungen unter Zusatz wasserfreier Leitsalze, insbesondere Lithiumchlorid, Lithiumbromid oder entsprechende Tetraorganylammoniumhalogenide verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als nichtwäßrigen Elektrolyt Metall(II)-Verbindungen des Eisens, Cobalts, Nickels oder Zinns oder Metall(I)-Verbindungen des Kupfers verwendet.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Anode eine Metallanode verwendet, die die gleiche Legierungszusammensetzung aufweist wie die Metallkationen der Metallsalze des Elektrolyten.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserfreie Lösungsmittel einen C₁ bis C₄-Alkylhalbether, vorzugsweise einen C₁ bis C₃-Alkylhalbether eines Alkylenglykols, nämlich des 1,2-Ethylendiols oder des 1,2-Propandiols verwendet.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Lösungsmittel des wasserfreien Elektrolyten die Metallsalze in Konzentrationen von 0,02 bis 0,1 M, vorzugsweise 0,044 bis 0,05 M und das Leitsalz, insbesondere Lithiumbromid, in etwa äquimolaren bis etwa doppelt äquimolaren Konzentrationen, bezogen auf diese Metallsalze, vorliegen.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlungsschichten bei Stromdichten von 0,2 bis 1,5 A/dm², vorzugsweise 0,5 bis 1,0 A/dm², und Elektrolysetemperaturen zwischen Raumtemperatur (20 °C) und ca. 120 °C, bevorzugt 50 °C bis 80 °C, durchgeführt werden.

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die galvanische Metallabscheidung unter einer Inertgasatmosphäre durchführt.

9. Nichtwäßrige Elektrolyte, die die in den Ansprüchen 2, 3, 5 und 6 angegebenen Zusammensetzungen aufweisen, zur Metallbeschichtung von Metallwerkstoffen, insbesondere niedriglegierten hochfesten Stählen und zur Haftvermittlung zwischen diesen Metallwerkstoffen und galvanischen Aluminiumschichten.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 10 2319

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	DE-A-3 112 834 (SIEMENS) ---		C 25 D 5/10
A	DE-A-2 012 846 (UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION) -----		C 25 D 3/02
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 25 D 5/10 C 25 D 5/12 C 25 D 3/02
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20-05-1989	Prüfer VAN LEEUWEN R.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	