



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer :

0 079 032
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
04.03.87

(51) Int. Cl.⁴ : **C 25 D 17/12, C 25 D 3/12,**
C 25 D 21/00

(21) Anmeldenummer : 82110104.5

(22) Anmeldetag : 03.11.82

(54) Vorrichtung zum galvanischen Beschichten eines metallischen Werkstücks.

(30) Priorität : 06.11.81 DE 3144128

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
18.05.83 Patentblatt 83/20

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : 04.03.87 Patentblatt 87/10

(84) Benannte Vertragsstaaten :
DE FR GB IT SE

(56) Echtgegenhaltungen :
DE-A- 1 496 966
DE-A- 1 926 462
DE-A- 1 926 974
GB-A- 1 273 978
US-A- 2 541 721

(73) Patentinhaber : **BAYERISCHE MOTOREN WERKE
Aktiengesellschaft**
Postfach 40 02 40 Petuelring 130
D-8000 München 40 (DE)

(72) Erfinder : **Mielsch, Götz, Ing. grad.**
Strassbergerstrasse 139
D-8000 München 40 (DE)

(74) Vertreter : **Dexheimer, Rolf**
Bayerische Motoren Werke Aktiengesellschaft Postfach 40 02 40 Petuelring 130 - AJ-31
D-8000 München 40 (DE)

EP 0 079 032 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

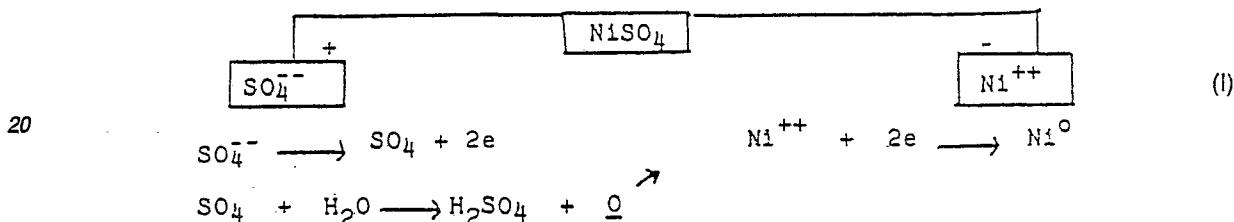
Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum galvanischen Abscheiden eines Metalls auf einem metallischen Werkstück nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Um beim galvanischen Vernickeln den Gehalt an Nickelionen in dem Beschichtungsbad zu regenerieren, ist es bekannt, Anoden zu verwenden, die sich beim Durchgang des Stromes durch das 5 Beschichtungsbad auflösen. Diese löslichen Anoden weisen jedoch den Nachteil auf, daß sich ihre Abmessungen während des Auflösens verändern, was eine ungleichmäßige Abscheidung des Metalls auf dem als Kathode dienenden Werkstück zur Folge hat. Außerdem ist die mit löslichen Anoden erzielbare Abscheidungsgeschwindigkeit durch die Auflösung der Anode begrenzt und relativ gering.

Auch sind Beschichtungsbäder bekannt, in denen dem als Kathode dienenden Werkstück eine 10 unlösliche Anode, z. B. eine Bleianode, zugeordnet ist (DE-A-1 926 462). Dabei wird das Nickel in Form einer Lösung direkt in das Bad gegeben. Beim diskontinuierlichen Nachdosieren des Nickels ist dann ein erheblicher Arbeitsaufwand und beim automatischen Nachdosieren ein entsprechend großer apparativer Aufwand erforderlich.

Da in der Regel ein Nickelsulfatbad verwendet wird, verläuft in dem Beschichtungsbad eine 15 Elektrolyse nach folgendem Schema :



20 25 Es bildet sich also während der Elektrolyse Schwefelsäure (H_2SO_4). Um die Schwefelsäure gleichzeitig zu neutralisieren, d. h. um den für die Galvanisierung optimalen pH-Wert wieder herzustellen, wird dem Bad bei der Nachdosierung vorzugsweise Nickelkarbonat ($NiCO_3$) zugegeben. Nickelkarbonat ist jedoch krebserzeugend. Weiterhin ist die frische Zubereitung von Nickelkarbonat über das Ausfällen von Calciumsulfat ($CaSO_4$) aus Nickelsulfat ($NiSO_4$) und Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) aufwendig. Das im 30 Handel erhältliche Nickelkarbonat technischer Reinheit enthält demgegenüber unlösliche Verbindungen, z. B. unlösliche Eisen-, Zink- und Nickelhydroxykarbonate.

35 Es muß daher nach der Korrekturzugabe zur Nachdosierung des Nickels filtriert werden, was neue Probleme aufwirft. So wird beispielsweise bei der Nickelbeschichtung der Zylinderlaufflächen von Kolbenbrennkraftmaschinen ein Nickeldispersionsbad verwendet, d. h. in dem Beschichtungsbad sind suspendierte Teilchen, beispielsweise fein verteiltes Siliziumkarbid, enthalten. Um die Nachdosierung vorzunehmen, wird dem Bad ein Teil, z. B. 100 Liter, entnommen, dem das Nickelkarbonat zugegeben wird.

40 Durch das Filtrieren dieses Teils des Beschichtungsbades, um die unlöslichen Verunreinigungen in dem Nickelkarbonat zu entfernen, geht dann aber auch das in diesem Teil enthaltene Siliziumkarbid verloren.

Auch ist das Beschichtungsbad selektiv von löslichen Verunreinigungen zu reinigen. Insbesondere wenn die Brennkraftmaschinen vor dem Galvanisieren mit einer Zinkatbeize gebeizt werden, geht nämlich durch den sauren pH-Wert des Beschichtungsbades das Zink allmählich in Lösung.

45 Aus der GB-A-1 273 978 ist eine Vorrichtung bekannt, die dem Oberbegriff des Anspruchs 1 entspricht. Bei der einen Ausführungsform der bekannten Vorrichtung wird gemäß der weiter unten wiedergegebenen Sekundärreaktion (II) Wasserstoff an der Kathode des zweiten Behälters gebildet, d. h. die Kathode einer sehr hohen Stromdichte ausgesetzt. Bei der zweiten Ausführungsform ist die Kathode des zweiten Behälters als Sauerstoffelektrode ausgebildet.

50 Aus der DE-A-1 496 966 ist es bekannt, bei einem kombinierten nicht elektrischen und elektrischen Verfahren der Werkstückkathode lösliche Nickelanoden zuzuordnen sowie einen zweiten Behälter vorzusehen, der gleichfalls eine lösliche Nickelanode enthält, um den Gehalt des Nickelelektrolyten zu erhöhen. Um die der löslichen Anode zugeordnete Kathode im zweiten Behälter ist dabei ein Diaphragma angeordnet, das verhindern soll, daß sich das an der Anode des zweiten Behälters in Lösung gegangene Nickel an der Kathode des zweiten Behälters wieder abscheidet. Mangels Diaphragmen mit einer hohen Durchlässigkeit für Oxoniumionen und einer geringen Durchlässigkeit für Nickelionen bei hohen Stromdichten hat das bekannte Verfahren jedoch keinen Eingang in die Praxis gefunden.

Aus der DE-A-1 926 974 ist eine Einrichtung zur selektiven Reinigung galvanischer Bäder bekannt, in der eine Kathode konzentrisch um eine Anode angeordnet ist. Die Anode ist dabei vorzugsweise unlöslich. Insbesondere wird von einer Nickelanode abgeraten, weil sie sich abarbeitet.

60 Der Erfindung, wie sie in den Ansprüchen gekennzeichnet ist, liegt die Aufgabe zugrunde, bei einem Galvanisierverfahren bei dem der Werkstückkathode eine unlösliche Anode zugeordnet ist, mit einfacherem apparativen Aufwand ein Nachdosieren des Elektrolyten des Beschichtungsbades überflüssig zu machen

und zugleich eine Selektivreinigung des Beschichtungsbades durchzuführen.

Nachstehend ist die Erfindung anhand der beigefügten Zeichnung näher erläutert. Darin zeigen:

Figur 1 eine schematische Ansicht einer Ausführungsform der Erfindung;

Figur 2 ein Diagramm, das die Auflösungsgeschwindigkeit der Nickelanode des zweiten Behälters 5 und die Abscheidungsgeschwindigkeit des Nickels an der Kathode des zweiten Behälters in Abhängigkeit von der Stromdichte an der Oberfläche der Anode bzw. Kathode wiedergibt; und

Figur 3 ein Diagramm entsprechend Figur 2, jedoch mit Wiedergabe der Abscheidegeschwindigkeit von Zink anstelle von Nickel an der Kathode des zweiten Behälters.

Gemäß Figur 1 besteht die Vorrichtung im wesentlichen aus einem ersten Behälter 1 und einem zweiten Behälter 2, in denen jeweils eine Kathode 3 bzw. 4 und eine Anode 5 bzw. 6 angeordnet sind.

Der Behälter 1 ist mit dem Beschichtungsbad 7 gefüllt, wobei das im Behälter 1 durch die Metallabscheidung an der Kathode 3 an Elektrolyt verarmte Beschichtungsbad 7 dem Behälter 2 über eine Leitung 8 zugeführt und nach der Anreicherung des Elektrolyten im Behälter 2 über eine Umwälzleitung 9 mit einer Pumpe zu dem Behälter 1 wieder zurücktransportiert wird.

An eine Gleichstromquelle 10 ist die Kathode 3 des Behälters 1 und die Anode 6 des Behälters 2 jeweils über eine Leitung 11 bzw. 12 angeschlossen. Die Kathode 4 des Behälters 2 ist mit der Anode 5 des Behälters 1 über eine elektrische Leitung 13 verbunden. Statt dieser Schaltung in Reihe kann auch eine solche Schaltung getroffen sein, daß der Strom im Bad des Behälters 2 unabhängig von dem Strom im Bad des Behälters 1 eingeschaltet bzw. die Stromstärke im Bad des Behälters 2 unabhängig von der Stromstärke im Bad des Behälters 1 eingestellt werden kann.

Die Kathode 3 des Behälters 1 wird durch das zu beschichtende Werkstück, also beispielsweise durch die Zylinder einer Hubkolbenbrennkraftmaschine gebildet, deren Laufflächen beschichtet werden sollen. Die Anode 5 besteht aus Blei und ist unlöslich.

Das Beschichtungsbad 7 wird durch ein Nickelsulfatbad gebildet, beispielsweise mit einer Nickelsalzkonzentration von 700 Gramm/Liter Wasser. In dem Bad 7 kann Siliziumkarbid aufgeschlämmt sein, beispielsweise 30 Gramm/Liter. Für eine optimale, gleichmäßige Nickelabscheidung an der Werkstückkathode 3 wird ein pH-Wert des Beschichtungsbades 7 von 3 bis 4 angestrebt.

Die Kathode 4 des Behälters 2 ist porös, beispielsweise gitterförmig ausgebildet und besteht aus einem leitenden Metall, z. B. einem Stahlgewebe, während die Anode 6 des Behälters 2 aus Nickel gebildet ist. Die Kathode 4 ist zylindrisch ausgebildet und konzentrisch um die Anode 6 angeordnet, so daß die Oberfläche der Kathode 4 des Behälters 2 um ein Vielfaches, beispielsweise 50 bis 200 Mal größer ist als die Oberfläche der Anode 6 des Behälters 2.

Bei der Nickelbeschichtung der Zylinderlaufflächen von Kolbenbrennkraftmaschinen fließt in dem Bad der Behälter 1 und 2 ein Strom von beispielsweise 2 bis 3 Kilo-Ampere.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren geht von der Nickelanode 6 in dem Behälter 2 praktisch so viel Nickel in Lösung, wie sich an der Kathode 3 bzw. dem Werkstück im Behälter 1 abscheidet. Wesentlich ist nun bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vor allem, daß sich das von der Nickelanode 6 im Behälter 2 in Lösung gegangene Nickel nicht wieder an der Anode 6 zugeordneten Kathode 4 des Behälters 2 abscheidet, sondern weitestgehend über die Umwälzleitung 9 dem Behälter 1 zugeführt wird.

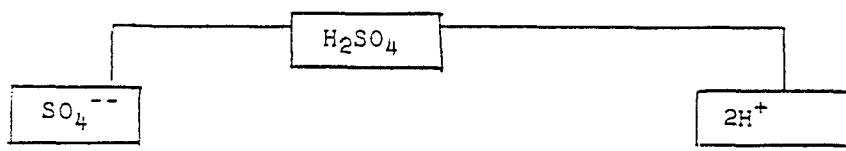
Dies wird erfindungsgemäß durch die um ein Vielfaches größere Oberfläche der Kathode 4 gegenüber der Anode 6 des Behälters 2 erreicht.

Wie dem Diagramm der Figur 2 zu entnehmen, wird die Auflösungsgeschwindigkeit des Nickels an der Anode 6 des Behälters 2 und die Abscheidungsgeschwindigkeit des Nickels an der Kathode 4 des Behälters 2 durch die Stromdichte A/dm^2 an der Anode 6 bzw. der Kathode 4 des Behälters 2 bestimmt.

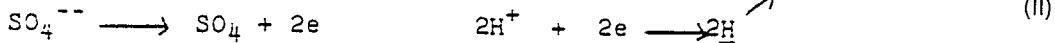
Daß heißt, da die Oberfläche der Anode 6 des Behälters 2 um ein Vielfaches kleiner ist als die Oberfläche der Kathode 4 des Behälters 2, ist die Stromdichte an der Oberfläche der Anode 6 um ein Vielfaches größer als an der Oberfläche der Kathode 4 des zweiten Behälters 1.

An der Kathode 4 des zweiten Behälters 2 herrscht also eine relativ geringe Stromdichte von beispielsweise $1 A/dm^2$, so daß die Nickelabscheidung an der Kathode 4 des Behälters 2 geringfügig ist, während an der Anode 6 des Behälters 2 eine relativ große Stromdichte von beispielsweise $50 A/dm^2$ und damit eine entsprechend hohe Auflösungsgeschwindigkeit des Nickels vorliegt. Das Größenverhältnis zwischen den Oberflächen der Anode 6 und der Kathode 4 des Behälters 2 findet ihre Grenze einmal darin, daß die Größe der Kathode 4 aus praktischen Gründen nicht beliebig groß gewählt werden kann, ferner in der folgenden Sekundärreaktion.

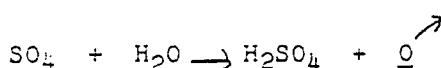
55



60



65



Das heißt, durch die Elektrolyse der gemäß der Gleichung 1 gebildeten Schwefelsäure bzw. des Wassers.

Die Stromdichte an der Anode 6 zur Auflösung derselben muß also unterhalb des Wertes bleiben, bei dem die Wasserelektrolyse einzusetzen beginnt, wie in dem Diagramm der Figur 2 durch die Gerade O₂ veranschaulicht.

- 5 Neben der Bildung von neuem Nickelelektrolyten zur Regenerierung des Beschichtungsbades dient die erfindungsgemäße Vorrichtung zugleich zur selektiven Reinigung des Beschichtungsbades von solchen metallischen Verunreinigungen, die bei vorgegebener Stromdichte eine höhere Abscheidungsgeschwindigkeit an der Kathode 4 des Behälters 2 aufweisen als Nickel, z. B. von Zinkionen. Aus Figur 3 ist 10 ersichtlich, daß bei einer Stromdichte von beispielsweise 1 A/dm² an der Oberfläche der Kathode 4 des Behälters 2 die Abscheidungsgeschwindigkeit von Zink um ein Vielfaches größer ist als von Nickel, so daß gegenüber Nickel bevorzugt im Beschichtungsbade enthaltenes Zink und andere Verunreinigungen an der Kathode 4 des Behälters 2 abgeschieden werden, d. h. das Beschichtungsbade wird selektiv gereinigt, ohne daß es zur Nickelabscheidung kommt.
- 15 Die lösliche Nickelanode 6 im Behälter 2 ist zweckmäßig von einem porösen Magnetfilter 14 umgeben, um zu verhindern, daß Nickelflitter, die beim Auflösen der Anode 6 entstehen können, in das Beschichtungsbade 7 gelangen. Derartige Magnetfilter sind an sich bekannt (vgl. DE-OS 3 007 161).
- 20 Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind insbesondere darin zu sehen, daß ein Nachdosieren des Elektrolyten des Beschichtungsbades entfällt, der pH-Wert des Beschichtungsbades über längere Zeit konstant bleibt und das Beschichtungsbade zugleich selektiv gereinigt wird. Aus diesen Vorteilen resultiert eine problemlose Badführung.

Patentansprüche

- 25 1. Verfahren zum galvanischen Abscheiden eines Metalls auf einem metallischen Werkstück, bei dem das als Kathode (3) dienende Werkstück in einen ersten Behälter (1) mit einer unlöslichen Anode (5) getaucht wird, und ein zweiter Behälter (2), mit einer Kathode (4) und einer löslichen Anode (6) aus dem abzuscheidenden Metall verwendet wird, wobei das Beschichtungsbade (7) im Kreislauf durch die beiden 30 Behälter (1 und 2) geführt wird und die Kathode (3) und die Anode (5) des ersten Behälters (1) sowie die Kathode (4) und die Anode (6) des zweiten Behälters (2) an eine Gleichstromquelle (10) anschließbar sind, dadurch gekennzeichnet, daß im zweiten Behälter (2) eine Kathode (4) angeordnet wird, deren benetzte Oberfläche mindestens 10 Mal größer ist als die benetzte Oberfläche der Anode (6) des zweiten Behälters (2).
- 35 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das abzuscheidende Metall Nickel ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Zufuhr des Beschichtungsbades vom ersten Behälter (1) in den zweiten Behälter (2) und zurück eine Umläzpumpe (9) verwendet wird.
- 40 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die benetzte Oberfläche der Kathode (4) des zweiten Behälters (2) 50 bis 200 Mal größer ist als die benetzte Oberfläche der Anode (6) des zweiten Behälters.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode (4) des zweiten Behälters (2) konzentrisch um die Anode (6) angeordnet wird.
- 45 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Kathode (4) des zweiten Behälters (2) eine poröse Kathode verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß lediglich eine Stromquelle (10) verwendet wird und entweder die Kathode (3) des ersten Behälters (1) und die Anode (6) des zweiten Behälters (2) mit der Gleichstromquelle (10) und die Anode (5) des ersten Behälters (1) und die Kathode (4) des zweiten Behälters (2) miteinander oder die Anode (5) des ersten Behälters (1) und die 50 Kathode (4) des zweiten Behälters (2) über eine Leitung (11, 12, 13) miteinander und die Kathode (3) des ersten Behälters (1) und die Anode (6) des zweiten Behälters (2) miteinander über eine Leitung verbunden werden.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß um die Anode (6) im zweiten Behälter (2) ein Magnetfilter (14) angeordnet wird.

55

Claims

1. A process for the galvanic precipitation of a metal on to a metallic workpiece, wherein the 60 workpiece, serving as a cathode (3), is dipped into a first container (1) with an insoluble anode (5), and a second container (2) with a cathode (4) and a soluble anode (6) of the metal to be precipitated is used, and wherein the coating liquid (7) is conducted in a cycle through the two containers (1 and 2), and the cathode (3) and the anode (5) of the first container (1), as well as the cathode (4) and the anode (6) of the second container (2), are connectable to a direct current source (10), characterised in that a cathode (4) is 65 arranged in the second container (2) with the wetted surface area of the cathode (4) being at least 10 times

- larger than the wetted surface area of the anode (6) of the second container (2).
2. A process according to Claim 1, characterised in that the metal to be precipitated is nickel.
 3. A process according to Claim 1 or 2, characterised in that a circulating pump (9) is used for the feed of the coating liquid from the first container (1) into the second container (2).
 - 5 4. A process according to any one of Claims 1 to 3, characterised in that the wetted surface area of the cathode (4) of the second container (2) is 50 to 200 times larger than the wetted surface area of the anode (6) of the second container.
 - 5 5. A process according to any one of the preceding Claims, characterised in that the cathode (4) of the second container (2) is arranged concentrically around the anode (6).
 - 10 6. A process according to any one of the preceding Claims, characterised in that a porous cathode is used as the cathode (4) of the second container (2).
 - 10 7. A process according to any one of the preceding Claims, characterised in that only one current source (10) is used and either the cathode (3) of the first container (1) and the anode (6) of the second container (2) are connected with the direct current source (10) and the anode (5) of the first container (1) and the cathode (4) of the second container (2) are connected with one another, or the anode (5) of the first container (1) and the cathode (4) of the second container (2) are connected with one another through a conductor (11, 12, 13) and the cathode (3) of the first container (1) and the anode (6) of the second container (2) are connected with one another through a conductor.
 - 15 8. A process according to any one of the preceding Claims, characterised in that a magnetic filter (14) is arranged around the anode (6) in the second container (2).

Revendications

- 25 1. Procédé pour déposer par électrolyse un métal sur une pièce d'œuvre métallique, procédé dans lequel la pièce d'œuvre jouant le rôle de cathode (3) est plongée, avec une anode insoluble (5), dans un premier récipient (1), tandis qu'un second récipient (2) est utilisé avec une cathode (4) et une anode soluble (6) constituée du métal à déposer, le bain de revêtement (7) étant mis en circulation à travers les deux récipients (1 et 2) et la cathode (3) et l'anode (5) du premier récipient (1), ainsi que la cathode (4) et l'anode (6) du second récipient (2) étant susceptibles d'être raccordées à une source (10) de courant continu, procédé caractérisé en ce que dans le deuxième récipient (2) est disposée une cathode (4) dont la surface mouillée est 10 fois supérieure à la surface mouillée de l'anode (6) du deuxième récipient (2).
- 30 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal à déposer est du nickel.
- 30 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise une pompe de circulation (9) pour amener le bain de revêtement du premier récipient (1) au second récipient (2) et pour le ramener du second au premier.
- 35 4. Procédé selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la surface mouillée de la cathode (4) du deuxième récipient (2) est 50 à 200 fois plus grande que la surface mouillée de l'anode (6) de ce deuxième récipient.
- 40 5. Procédé selon une des précédentes revendications, caractérisé en ce que la cathode (4) du deuxième récipient (2) est disposée concentriquement autour de l'anode (6).
- 40 6. Procédé selon une des précédentes revendications, caractérisé en ce qu'on utilise comme cathode (4) du deuxième récipient (2) une cathode poreuse.
- 45 7. Procédé selon une des précédentes revendications, caractérisé en ce qu'on utilise uniquement une source de courant (10) et que la cathode (3) du premier récipient (1) et l'anode (6) du deuxième récipient (2) sont reliées à la source (10) de courant continu, tandis que l'anode (5) du premier récipient (1) et la cathode (4) du deuxième récipient (2) sont reliées ensemble, ou bien l'anode (5) du premier récipient (1) et la cathode (4) du deuxième récipient (2) sont reliées ensemble par l'intermédiaire d'une liaison (11, 12, 13), tandis que la cathode (3) du premier récipient (1) et l'anode (6) du deuxième récipient (2) sont reliées ensemble par une liaison.
- 50 8. Procédé selon une des précédentes revendications, caractérisé en ce qu'un filtre magnétique (14) est disposé autour de l'anode (6) dans le second récipient (2).

Fig. 1

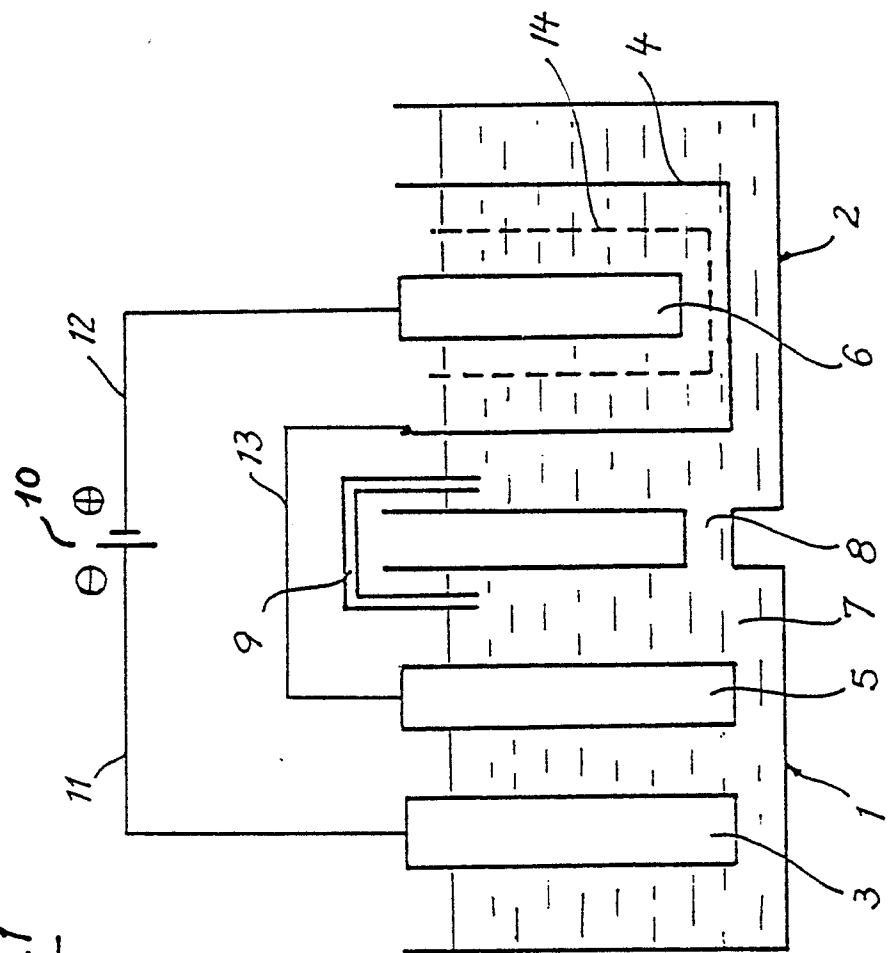
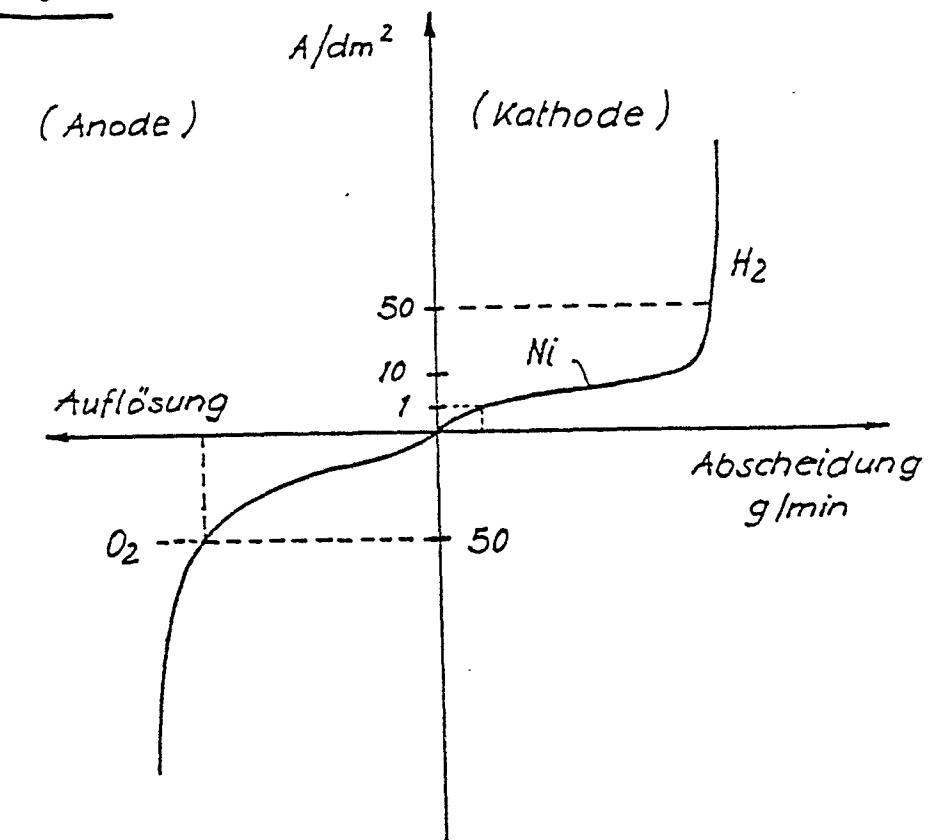


Fig.2Fig.3