CH 630 415 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 23 C 3/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11) 630 415

(21) Gesuchsnummer: 9381/76

(22) Anmeldungsdatum: 22.07.1976

(30) Priorität(en): 01.09.1975 DE 2538817

(24) Patent erteilt: 15.06.1982

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.06.1982

(73) Inhaber:
Siemens Aktiengesellschaft, Berlin und München, München 2 (DE)

(72) Erfinder:
Herbert Januschkowetz, Nürnberg 1 (DE)
Dr. Hans Laub, Nürnberg (DE)

(74) Vertreter:
Siemens-Albis Aktiengesellschaft, Zürich

(54) Bad zum stromlosen Vernickeln von Metall und Metallegierungen, insbesondere Aluminium und Aluminiumlegierungen.

(57) Metalle und Metallegierungen werden stromlos in einem Bad vernickelt enthaltend (a) 30-150 g/l von mindestens einem Komplexbildner, (b) 10-50 g/l Natriumhypophosphit und 5-10 g/l Beschleuniger, (c) einen Gehalt von 0,01-0,05 g/l an $CuSO_4$, berechnet als $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ als Stabilisator und (d) einen Nickelgehalt von mindestens 7 g/l. Das Bad eignet sich besonders zum stromlosen Vernickeln von Aluminium und Aluminiumlegierungen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Bad zum stromlosen Vernickeln von Metall und Metallegierungen, enthaltend Nickelsalz, Komplexbildner, Natriumhypophosphit, einen beschleunigten Zusatz in Form eines wasserlöslichen Polyhydroxyderivats des Benzols und ein wasserlösliches Kupfersalz, dadurch gekennzeichnet, dass das Bad

a) 30–150 g/l mindestens eines Komplexbildners enthält

b) einen Gehalt von 10–50 g/l an Natriumhypophosphit und 5–10 g/l an Beschleuniger hat

c) einen Gehalt an Stabilisator aufweist und

d) einen Nickelgehalt von mindestens 7 g/l aufweist.

2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es Milchsäure enthält.

3. Verfahren zum stromlosen Vernickeln von Metall und Metallegierungen unter Verwendung eines Bades nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Badtemperatur von 88–94°C und einer Baddichte von 1,051–1,262 g/cm³ gearbeitet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3 zum stromlosen Vernickeln von Bauteilen aus Aluminium und Aluminiumlegierungen.

Die Erfindung betrifft ein Bad zum stromlosen Vernickeln von Metall und Metallegierungen, insbesondere Aluminium und Aluminiumlegierungen, mit hoher Abscheidungsgeschwindigkeit.

Bäder zur stromlosen Vernickelung, insbesondere Hochleistungsbäder mit hoher Abscheidungsgeschwindigkeit neigen unter bestimmten Bedingungen, z.B. örtliche Überhitzung, überhöhte Konzentration an Reduktionsmittel bei Zugabe von Ergänzungslösungen, zur Instabilität, das heisst zu einer mehr oder weniger raschen Selbstzersetzung. Diese gibt sich in einer immer stärker werdenden «Wildabscheidung» von Nickel, insbesondere am Boden und an den Wänden des Badgefässes zu erkennen. Die Wildabscheidung von Nickel führt zu einem steigenden Chemikalienverbrauch, zur Bildung fehlerhafter, rauher Überzüge und zu der Notwendigkeit einer häufigen Reinigung des Badgefässes. Im Extremfall wird durch Badinstabilität eine spontane Selbstzersetzung des Bades hervorgerufen, die dann eine sofortige Unterbrechung des Betriebes erforderlich macht.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 253 491 sind Bäder zum stromlosen Vernickeln von Metall, Kunststoff und Keramik bekannt, die zur Erhöhung der Abscheidungsgeschwindigkeit eine bestimmte Menge eines wasserlöslichen Polyhydroxybenzols, das mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthalten kann und als Stabilisierungsmittel, gegebenenfalls Kupfer in Form eines wasserlöslichen Kupfersalzes enthalten. Solche Bäder sind für die stromlose Vernickelung von Gegenständen aus Stahl, Kupfer und Kupferlegierungen auch im Fertigungsbetrieb hervorragend brauchbar. Sie eignen sich ebenfalls gut für die stromlose Vernickelung von Aluminium und Aluminiumlegierungen, sofern kleinere Volumina und kleinere Durchsätze vorliegen. Bei grösseren Bädern und/oder grossem Durchsatz von zu vernickelnden Teilen aus Aluminium stellen sich jedoch Schwierigkeiten ein, die vornehmlich durch zu geringe Stabilität des Bades bedingt sind.

Die Erfindung sieht ihre Aufgabe in der Entwicklung von Bädern zum stromlosen Vernickeln von Metall und Metallegierungen, insbesondere Aluminium und Aluminiumlegierungen, die auch für eine fertigungsmässige stromlose Vernickelung bei grossem Durchsatz geeignet sind. Ferner soll die Stabilität der Bäder unter Beibehaltung einer hohen Abscheidungsgeschwindigkeit gewahrt bleiben.

Gelöst wird diese Aufgabe mit einem Bad enthaltend Nikkelsalz, Komplexbildner, Natriumhypophosphit, einen beschleunigenden Zusatz in Form eines wasserlöslichen Polyhydroxyderivats des Benzols und ein wasserlösliches Kupfersalz, wobei erfindungsgemäss das Bad

a) 30–150 g/l mindestens eines Komplexbildners enthält

b) einen Gehalt von 10–50 g/l an Natriumhypophosphit und 5–10 g/l an Beschleuniger aufweist.

c) einen Gehalt an Stabilisator aufweist und

d) einen Nickelgehalt von mindestens 7 g/l aufweist.

Die erfindungsgemässen Bäder zeichnen sich durch hervorragende Badstabilität unter Beibehaltung einer hohen Abscheidungsgeschwindigkeit aus. Man erhält glänzende Nickelüberzüge auch noch in höheren Dicken. Auf den mit den erfindungsgemässen Bädern stromlos erzeugten Nickelzwischenschichten können besonders gut haftende galvanische Überzüge von beispielsweise Silber auf Aluminium erhalten werden. Ein ganz wesentlicher Vorteil der erfindungsgemässen Bäder besteht auch darin, dass sie bei niedrigeren Temperaturen von 80 bis 94°C unter Beibehaltung der hohen Abscheidungsgeschwindigkeit betrieben werden können. Die Geruchsbelästigung durch Ammoniak ist dann ganz besonders gering. Auch können mit den erfindungsgemässen Bädern stromlose Dickvernickelungen von ca. 50 µm, wie sie beispielsweise für Flansche für Kühlmittelpumpen oder Druckregler oder für Laufräder für Ringverdichter erforderlich sind, in rationeller Arbeitsweise hergestellt werden.

Für viele Anwendungsfälle ist es von ganz besonderem Vorteil, dass die verschiedensten Teile aus Aluminiumguss- und Knetliegerungen, die mit einem galvanischen Überzug, z.B. Silber, versehen werden sollen, vorher stromlos vernikkelt werden. Durch die Nickelzwischenschicht wird einerseits ein guter Korrosionsschutz, andererseits eine besonders gute Haftung des galvanischen Überzuges erreicht. Ferner können mit den erfindungsgemässen Bädern stromlos vernickelte kupferummantelte Drähte bzw. Drahtanschlüsse besonders gut mit einem Halbleiter verlötet werden.

Ein besonders geeigneter Beschleuniger ist 3,4-Dihydroxybenzoesäure.

Als Ergänzungslösungen werden Nickelkomplexsalzlösungen, vorzugsweise bestehend aus Nickelsulfat, Milchsäure, Ammoniumsulfat, 3,4-Dihydroxybenzoesäure und Kupfer(II)-sulfat eingesetzt.

Geeignete Komplexbildner sind Citronensäure, Glykolsäure, Essigsäure und Bernsteinsäure, Malonsäure, Apfelsäure, Propionsäure bzw. die Alkalisalze dieser Säuren. Als besonders geeignet haben sich Milchsäure und Lactate erwiesen.

Die erfindungsgemässen Bäder werden mit besonderem Vorteil zum Vernickeln der verschiedensten Teile aus Aluminiumguss- und Knetlegierungen, beispielsweise Antennenteilen, Satellitenteilen, Kabelsteckergehäusen usw. verwendet. In vielen Fällen, insbesondere für Hochfrequenzteile, werden die stromlos vernickelten Aluminiumteile danach noch galvanisch versilbert, um eine hohe Oberflächenleitfähigkeit zu erzielen. Die erfindungsgemässen Bäder eigenen sich ferner gut zur stromlosen Vernickelung von

Transistorfüssen. Auch können die erfindungsgemässen Bäder mit Vorteil bei der stromlosen Vernickelung mit anschliessender galvanischer Versilberung von Kontaktmessern aus Aluminium für Hochstromsicherungen eingesetzt werden. Dickvernickelungen von Flanschen für Kühlmittelpumpen und Druckregler, ferner von Laufrädern für Ringverdichter haben sich bestens bewährt.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Gegenstände aus Metall, z.B. aus Kupfer oder Kupferlegierungen werden nach einer in der Galvanotechnik üblichen Vorbehandlung in einem Nickelbad folgender Zusammensetzung stromlos vernickelt:

Nickelsulfat $NiSO_4 \cdot 6H_2O$	35 g/l
tri-Natriumcitrat $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 5{,}5H_2O$	100 g/l
Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$	25 g/l
Natriumhypophosphit $NaPH_2O_2 \cdot H_2O$	20 g/l
3,4-Dihydroxybenzoesäure $(HO)_2C_6H_4COOH$	6 g/l
Kupfer(II)-sulfat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,05 g/l
pH-Wert 7,2-7,5	
Temperatur 88–94°C	
Abscheidungsgeschwindigkeit 20–25 µm/h	
Flächenbelastung des Bades bis 2 dm^2/l	

Alle 10 Minuten werden dem Bad pro dm^2 Warenoberfläche 10 cm^3 einer ammoniakalischen Nickelkomplexsalzlösung (Ergänzungslösung A) und 5 cm^3 Reduktionslösung (Ergänzungslösung B) zugegeben.

Die Ergänzungslösungen besitzen folgende Zusammensetzung:

1. Nickelkomplexsalzlösung (Ergänzungslösung A)	
Nickelsulfat	190 g/l
tri-Natriumcitrat	75 g/l
Ammoniumsulfat	30 g/l
3,4-Dihydroxybenzoesäure	6 g/l
Kupfer(II)-sulfat	2 g/l
Ammoniak	350 cm^3/l
2. Reduktionslösung (Ergänzungslösung B)	
Natriumhypophosphit	395 g/l

Sobald eine bestimmte Baddichte erreicht ist, wird ein Teil des Elektrovolumens verworfen und durch Wasser ersetzt, um die Baddichte in bestimmten Grenzen zu halten (1,051 g/cm^3-1,262 g/cm^3 bei Arbeitstemperatur).

Beispiel 2

Gegenstände aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen werden nach einer in der Galvanotechnik üblichen Vorbehandlung in einem Nickelbad folgender Zusammensetzung stromlos vernickelt:

Nickelsulfat $NiSO_46H_2O$	35 g/l
Milchsäure $CH_3CHOHCOOH$	50 g/l
Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$	50 g/l
Natriumhypophosphit $NaPH_2O_2 \cdot H_2O$	20 g/l
3,4-Dihydroxybenzoesäure $(HO)_2C_6H_4COH$	6 g/l
Kupfer(II)-sulfat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,05 g/l
pH-Wert: 7,2–7,5	
Temperatur: 88–94°C	
Abscheidungsgeschwindigkeit 25–35 µm/h	
Flächenbelastung des Bades bis 2 dm^2/l	

Alle 10 Minuten werden dem Bad pro dm^2 Warenoberfläche 10 cm^3 einer ammoniakalischen Nickelkomplexsalzlösung (Ergänzungslösung A) und 5 cm^3 Reduktionslösung (Ergänzungslösung B) zugegeben.

Die Ergänzungslösungen besitzen folgende Zusammensetzung:

1. Nickelkomplexsalzlösung (Ergänzungslösung A)	
Nickelsulfat	190 g/l
Milchsäure	50 g/l
Ammoniumsulfat	30 g/l
3,4-Dihydroxybenzoesäure	6 g/l
Kupfer(II)-sulfat	2 g/l
Ammoniak	350 cm^3/l
2. Reduktionslösung (Ergänzungslösung B)	
Natriumhypophosphit	395 g/l

Sobald eine bestimmte Baddichte erreicht ist, wird ein Teil des Elektrolytvolumens verworfen und durch Wasser ersetzt, um die Baddichte in bestimmten Grenzen zu halten (1,051 g/cm^3-1,161 g/cm^3 bei Arbeitstemperatur).

Beispiel 3

Gegenstände aus Gussaluminium werden nach einer in der Galvanotechnik üblichen Vorbehandlung stromlos vernikkelt. Das dazu verwendete Bad hat folgende Zusammensetzung:

Nickelsulfat $NiSO_4 \cdot 6H_2O$	35 g/l
Natriumglykolat $HOCH_2 \cdot COO\,Na$	50 g/l
Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$	50 g/l
Natriumhypophosphit $NaPH_2O_2 \cdot H_2O$	20 g/l
2,3-Dihydroxybenzoesäure $(HO)_2C_6H_4COOH$	6 g/l
Kupfer(II)-sulfat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,05 g/l
pH-Wert 7,2–7,5	
Temperatur 88–94°C	
Abscheidungsgeschwindigkeit 25–35 µm/h	
Flächenbelastung des Bades bis 2 dm^2/l	

Alle 10 Minuten werden dem Bad pro dm^2 Warenoberfläche 10 cm^3 einer ammoniakalischen Nickelkomplexsalzlösung (Ergänzungslösung A) und 5 cm^3 Reduktionslösung (Ergänzungslösung B) zugegeben.

Die Ergänzungslösungen besitzen folgende Zusamensetzung:

1. Nickelkomplexsalzlösung (Ergänzungslösung A)	
Nickelsulfat	190 g/l
Natriumglykolat	50 g/l
Ammoniumsulfat	30 g/l
2,3-Dihydroxybenzoesäure	6 g/l
Kupfer(II)-sulfat	2 g/l
Ammoniak	350 cm^3/l
2. Reduktionslösung (Ergänzungslösung B)	
Natriumhypophosphit	395 g/l

Sobald eine bestimmte Baddichte erreicht ist, wird ein Teil des Elektrolytvolumens verworfen und durch Wasser ersetzt, um die Baddichte in bestimmten Grenzen zu halten (1,051 g/cm^3-1,61 g/cm^3 bei Arbeitstemperatur).

Die mit 50 µm dickvernickelten Aluminiumteile weisen

eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit gegen Wasser und alkalische Lösungen auf.

Beispiel 4

Aluminiumgegenstände sollen versilbert werden um sie für hochfrequente Ströme oberflächenleitfähig zu machen. Zur Erzielung eines haftfesten Silberüberzuges werden die Teile vorher stromlos vernickelt.

Das Aufbringen der Nickelzwischenschicht erfolgt durch stromlose Vernickelung in einem Elektrolyten folgender Zusammensetzung:

Nickelsulfat $NiSO_4 \cdot 6H_2O$	35 g/l
Natriumacetat $CH_3COO\,Na$	50 g/l
Ammoniumsulfat $(Na_4)_2SO_4$	25 g/l
Natriumhypophosphit $NaPH_2O_2 \cdot H_2O$	20 g/l
2,5-Dihydroxybenzoesäure $(HO)_2C_6H_4COOH$	6 g/l
Kupfer(II)-sulfat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,05 g/l
pH-Wert 7,2–7,5	
Temperatur 88–94°C	
Abscheidungsgeschwindigkeit 25–35 µm/h	
Flächenbelastung des Bades 2 dm^2/l	

Alle 10 Minuten werden dem Bad pro dm^2 Warenoberfläche 10 cm^3 einer ammoniakalischen Nickelkomplexsalzlösung (Ergänzungslösung A) und 5 cm^3 Reduktionslösung (Ergänzungslösung B) zugegeben.

Die Ergänzungslösungen besitzen folgende Zusammensetzung:

1. Nickelkomplexsalzlösung (Ergänzungslösung A)

Nickelsulfat	190 g/l
Natriumacetat	50 g/l
Ammoniumsulfat	30 g/l
2,5-Dihydroxybenzoesäure	6 g/l
Kupfer(II)-sulfat	2 g/l
Ammoniak	350 cm^3/l

2. Reduktionslösung (Ergänzungslösung B)

Natriumhypophosphit	395 g/l

Sobald eine bestimmte Baddichte erreicht ist, wird ein Teil des Elektrolytvolumens verworfen und durch Wasser ersetzt, um die Baddichte in bestimmten Grenzen zu halten (1,051 g/cm^3–1,161 g/cm^3 bei Arbeitstemperatur).

Auf die beschriebene Weise wird im Verlauf von etwa 20 Minuten eine Nickelzwischenschicht von 10 µm Dicke aufgebracht.

Die so behandelten Teile werden nach Dekapieren im 10 Vol.-%iger Schwefelsäure und Spülen in fliessendem Wasser bei einer Stromdichte von 6–8 A/dm^2 10 Sekunden galvanisch vorversilbert und anschliessend bei einer Stromdichte von 1,2 A/dm^2 versilbert. Nach 15 Minuten beträgt die Schichtdicke 10 µm.

Auf diese Weise wird ein spezifisch leichter Körper mit einer Oberflächenschicht erhalten, die bei ausgezeichneter Haftung eine hervorragende Leitfähigkeit für hochfrequente Ströme besitzt.