

(12) **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift:
17.09.86

(51) Int. Cl.⁴: **C 23 C 24/00**

(21) Anmeldenummer: **79105012.3**

(22) Anmeldetag: **08.12.79**

(54) **Verfahren zum Aufbringen metallischer Überzüge auf metallische Werkstücke durch mechanisch-chemisches Behandeln der Werkstücke.**

(30) Priorität: **15.12.78 DE 2854159**
16.05.79 DE 2919726

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.06.80 Patentblatt 80/13

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
17.11.82 Patentblatt 82/46

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung
über den Einspruch:
17.09.86 Patentblatt 86/38

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
DE - A - 1 771 816
DE - C - 1 771 816
US - A - 2 999 767
US - A - 3 268 356
US - A - 3 374 156
US - A - 3 531 315
US - A - 3 653 953
US - A - 3 716 462
US - A - 4 062 990

Römpfs Chemie-Lexikon, 7. Auflage (1973-76), Nr. 1530

**Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.**

(73) Patentinhaber: **Tolkmit, Bernd, Amselfeld 4,
D-5983 Balve 2 (Garbeck) (DE)**

(72) Erfinder: **Tolkmit, Bernd, Amselfeld 4,
D-5983 Balve 2 (Garbeck) (DE)**

(74) Vertreter: **Stark, Walter, Dr.-Ing., Moerser Strasse 140,
D-4150 Krefeld (DE)**

EP 0 012 399 B2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen metallischer Überzüge auf metallische Werkstücke durch Behandeln der Werkstücke in einem inerte Prallkörper enthaltenden Bad, indem die Werkstücke in das Bad getaucht werden und eine Relativierung zwischen Werkstücken und Prallkörpern bzw. Bad erzeugt wird, wobei dem eine wässrige Lösung mit Nonylphenol-Polyglykoläther als Aktivator enthaltenden Bad nach dem Reinigen der Werkstücke Metallionen und ferner ein Reaktionsgemisch sowie das den Überzug bildende Metallpulver zugegeben werden.

Ein derartiges Verfahren hat gegenüber galvanisch arbeitenden Verfahren den Vorteil, dass die Gefahr einer Wasserstoffversprödung der behandelten Werkstücke weitgehend ausgeschlossen ist. Im allgemeinen geht man bei einem solchen Verfahren so vor, dass die Werkstücke gereinigt werden, wobei gleichzeitig eine Zwischenschicht aus einem dünnen Zinnüberzug aufgebracht wird. Dann wird dem Bad das den eigentlichen Überzug bildende Metallpulver zugeführt, und erst wenn dieses sich nach weiterer Relativbewegung im Bad verteilt hat und der pH-Wert des Bades auf ca. 5 angestiegen ist, wird saures Natriumsulfat zugegeben, unter dessen Wirkung bei weiterer Relativbewegung sich dann der Überzug auf den Werkstücken bildet. — Man kann aber auch so vorgehen, dass die entfetteten Werkstücke zusammen mit den Prallkörpern, die in der Regel aus einer Glaskugel-Mischung bestehen, in eine Trommel eingebracht werden. Durch Zugabe einer Entzunderungschemikalie werden die Werkstücke von Rost und Zunder befreit und die Oberfläche für die Aufnahme einer dann aufzubringenden Zwischenschicht aus einem NE-Metall, insbesondere Kupfer, vorbereitet. Die Zwischenschicht wird aus einer Kupferlösung abgeschieden, die in die Trommel eingefüllt wird. Dann wird eine sogenannte Promoterchemikalie eingegeben, die dafür Sorge trägt, dass das ebenfalls zugefügte pulverförmige Überzugsmetall gereinigt und eine gleichmässige Oberflächenverteilung erzielt wird. Während der Relativbewegung zwischen Werkstücken und Bad bzw. Glaskugeln, d. h. während des Drehens der Trommel, wirken die Glaskugeln als Träger für die Metallpulverteilchen und bringen diese an die Werkstückoberfläche heran, an der sie durch Kaltverschweissung haften bleiben. Der bei der Relativbewegung entstehende mechanische Druck sorgt für die entsprechende Verfestigung des Gefüges. Die Grösse der Glaskugeln wird so gewählt, dass das pulverförmige Überzugsmetall auch in Vertiefungen, z. B. auf den Grund von Gewinderillen gelangt und damit eine optimale Beschichtung erreicht wird. Nach einer bestimmten Behandlungszeit wird der Trommelinhalt einem Separator zugeleitet, in dem die Werkstücke von den Glaskugeln getrennt werden. Ein derartiges Verfahren ist in der DE-C-1 771 816 beschrieben.

Nachteilig bei dem bekannten Verfahren ist der

verhältnismässig grosse Aufwand für das Aufbringen der Zwischenschicht und für die Herstellung der sogenannten Promotoren, die als Katalysatoren bei der Erzeugung der Zwischenschicht mitwirken. Vielfach wird nämlich die Zwischenschicht noch in einem gesonderten chemischen Bad in einem oder mehreren anderen Behandlungsbehältern aufgebracht, bevor die Werkstücke zum Aufbringen des eigentlichen metallischen Überzuges behandelt werden. Aber selbst wenn das Aufbringen der Zwischenschicht nicht in einem gesonderten Behandlungsbehälter erfolgt, benötigt man dafür verhältnismässig viel Zeit und den genannten Aufwand an Promotoren und dergleichen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs beschriebenen Gattung anzugeben, bei dem die Bindung einer Zwischenschicht nicht mehr erforderlich ist und mit dem metallische Überzüge schneller auf metallische Werkstücke aufgebracht werden können.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass dem auf einen pH-Wert zwischen 1 und 2 eingestellten Bad gleichzeitig das Metallpulver und ein Reaktionsgemisch aus Hydrazinchlorid und/oder Hydrazinsulfat mit Metallionen zur Lokalelementbildung sowie mit Zinn-II- und/oder Antimon-III-Sulfat zur Bildung einer schwammigen, auf den Metallpulverpartikeln anhaftenden Zinn- oder Antimonschicht zugegeben wird.

Insbesondere können dem Reaktionsgemisch Kupfer- und/oder Zinnionen zugesetzt werden. Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich insbesondere für die Verwendung von Zink, Zinn, Kadmium, Silber, Gold oder deren Legierungen als Überzugsmaterial. Das Metallpulver sollte eine Korngrösse von kleiner 10 μ m besitzen.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren lassen sich metallische Überzüge auf metallische Werkstücke aufbringen, ohne dass vorher eine Zwischenschicht aufgebracht worden ist. Dabei wird insbesondere durch den Einsatz oxäthylierter Nonylphenol-Polyglykoläther eine Verfestigung und Einebnung des aufzubringenden Überzuges erreicht. Wesentlich bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens ist, dass Lokalelemente gebildet werden. Derartige Lokalelemente entstehen bei der Entwicklung von Wasserstoff beim Zusammentreffen von Metall und Säure. Dabei bildet sich jedoch häufig eine zusammenhängende Wasserstoffhaut, die weitere Reaktionen verhindert. Das gilt insbesondere, wenn reines Zink mit Säure zusammentrifft. — Werden dem Zink jedoch Verunreinigungen in Form von Kupfer- oder Zinnionen zugesetzt, dann bildet sich ein Lokalelement weil am Zink Zn^{2+} in Lösung geht, die Elektronen zum Kupfer wandern und dort das Wasserstoffion entladen und somit die Bildung der Wasserstoffhaut vermieden wird. Gleichzeitig wird durch Reduktion mit Hydrazinchlorid und/oder Hydrazinsulfat Zinn II in metallisches Zinn oder Antimon III in metallisches Antimon überführt, das sich schwammig, ein oder mehrere Zinkpartikeln umhüllend, abscheidet. Durch die Anwesenheit oxäthylierter Nonylphen-

nol-polyglykoläther wird ein Rücklösen, Oxydieren oder Zusammenballen der einzelnen Partikeln so lange vermieden, bis sie an die Werkstoffoberfläche gelangen und dort durch mechanische Einwirkung (Schlagwirkung der Glaskugeln) sowie die dabei entstehende kurzzeitige Temperaturerhöhung fest mit der Werkstückoberfläche verbunden werden.

Je nach Art des verwendeten Überzugsmetalls, das z. B. Zinn, Zink, Kadmium, Blei, aber auch Silber oder Gold sein kann, besitzen die damit behandelten Werkstücke eine entsprechende Korrosionsbeständigkeit. Bei Überzugsmetallen, die eine nur geringe Korrosionsbeständigkeit besitzen, wie z. B. Zink, ist es wünschenswert, die Korrosionsbeständigkeit zu verbessern. Hier kann kurz vor Beendigung der Überzugsbildung dem Bad ein weiteres Reaktionsgemisch mit einem Metallsalz eines anderen Metalls als dem Überzugsmetall oder mit einem Kunststoff zugesetzt werden.

Die Beendigung der Überzugsbildung lässt sich am Ansteigen des pH-Wertes des Bades ablesen. Deswegen empfiehlt es sich, das weitere Reaktionsgemisch zuzusetzen, wenn der pH-Wert des Bades auf 3 bis 4 angestiegen ist.

Das zusätzliche Reaktionsgemisch kann insbesondere 50% Metallsalz oder Kunststoff, 30% Kaliumchlorid, 15% Natriumacetat und 5% Kieselsäure enthalten.

Bei Überzügen aus Zink empfehlen sich als Metallsalze insbesondere Zinn-II-Sulfat oder Antimon-III-Sulfat oder Bleichlorid.

Bei Verwendung von Kunststoff sollte dieser in Granulatform mit einer Korngrösse kleiner 8 µm vorliegen. Als Kunststoffe kommen insbesondere Granulate aus PVC oder Melamin-Harz in Frage.

Im einzelnen geht man bei der Durchführung des Verfahrens so vor, dass die metallischen Werkstücke in eine säurefeste, um die eigene Achse rotierende Trommel gebracht oder an ein rotierendes Gestell gehängt werden, das in einem Bad rotiert. In das Bad bzw. in die Trommel werden dann mit Wasser ausgeschwämmte Prallkörper, z. B. Glaskugeln, eingebracht. Der Durchmesser der Prallkörper wird so gehalten, dass sie auch in Vertiefungen, z. B. Gewinderillen von Schrauben, gelangen können.

Der pH-Wert des Bades wird mit Mineralsäuren auf einen Wert von ca. 1 bis 2 eingestellt. Nach einigen Umdrehungen der Trommel oder des Gestells wird eine im Hinblick auf Oberfläche und gewünschte Schichtdicke bestimmte Menge an Metallpulverpartikeln, z. B. Zinkpartikeln, deren Durchmesser 10 Micrometer ist, eingesetzt und durch einige Umdrehungen im Bad dispergiert. Durch Zusatz eines Reaktionsgemisches aus Hydrazindichlorid und/oder Hydrazinsulfat unter Anwesenheit von Zinn-II-Sulfat oder Antimon-III-Sulfat und Kupferionen und/oder Zinnionen werden die Metallpulverpartikel aktiviert und durch die Anwesenheit der oxäthylierten Nonylphenol-Polyglykoläther in dieser aktivierten Form gehalten, bis sie mit der gleichfalls aktivierten Werkstückoberfläche in Berührung kommen und

dort haften bleiben. Während der Behandlung der Werkstücke im Bad steigt der pH-Wert des Bades an. Wenn der pH-Wert 3 bis 4 erreicht hat, wird ein gegebenenfalls weiteres Reaktionsgemisch in das Bad eingegeben. Dieses besteht aus einem Metallsalz oder Kunststoffgranulat sowie zusätzlich Kaliumchlorid, Natriumacetat und Kieselsäure. Durch Ionenaustausch bildet sich innerhalb von 5 bis 10 Min. eine elementare Metall- oder Kunststoffsicht auf dem vorher gebildeten Überzug (aus Zink), wobei die Metall- oder Kunststoffsicht fest im Überzug verankert ist. Das führt zu einer ganz wesentlichen Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit.

Im folgenden werden zwei Versuchsergebnisse wiedergegeben.

Versuch 1

In eine achteckige säurefeste Trommel mit einem Volumen von 200 l, die auf beiden Seiten eine Be- und Entladungsöffnung hat, werden 100 l Glaskugeln mit einem Durchmesser von 0,2 bis 6,2 mm gefüllt und 400 kg vorgereinigte Schrauben M 8 × 12 zugesetzt und mit Wasser überdeckt. Anschliessend wurde mit 1,5–2,2 l eines Aktivators, bestehend aus:

300–400 g/l H₂SO₂

10–20 g/l oxäthylierter Nonylphenol-Polyglykoläther

1–5 g/l Korrosionsinhibitor

der pH-Wert 1–2 eingestellt.

Nach 2-Minuten-Drehung bei 10 UpM wurden 2816 g Zinkpulver und 150 g eines Reaktionsgemisches, bestehend aus:

Zinn-II-Sulfat	10–25%
Hydrazindichlorid	(Rest)

zugesetzt.

Das Zinkpulver wurde sofort aktiviert, auf dem Grundmetall abgeschieden und bildete einen gleichförmigen, mattglänzenden Überzug von 8 µm.

Die Laufzeit betrug 10–15 Minuten, wonach der pH-Wert auf pH 5–6 anstieg. Die Schrauben wurden von den Glaskugeln durch Entladen auf ein Siebblech getrennt.

Der Versuch wurde mit Zinnpulver, Kadmiumpulver, Bleipulver u. a. Metallpulvern und deren Legierungen untereinander mit gleichem Ergebnis wiederholt. Bei einer Variante dieses Versuches wurde nach ca. 10 Minuten und bei einem pH-Wert des Bades von 3 bis 4 ein weiteres Reaktionsgemisch aus

Zinn-II-Sulfat und/oder	
Antimon-III-Sulfat und/oder	
Bleichlorid	50%
Kaliumchlorid	30%
Natriumacetat	15%
Kieselsäure	5%

in die Trommel gegeben.

Durch Ionenaustausch bildete sich innerhalb von 5 bis 10 Minuten eine elementare Schicht aus Zinn oder Antimon oder Blei oder deren Legierungen auf dem vorher gebildeten Zinküberzug, so dass die Korrosionsbeständigkeit nach ASTM B 117 um ca. 300 Stunden anstieg.

Versuch 2

Auf ein Rotationsgestell wurden 8 Radfedern mit einer Länge von 30 cm und einem Durchmesser von 8 cm gehängt.

Das Gestell wurde kontinuierlich durch 50 l Glaskugeln (Zusammensetzung wie bei Versuch 1) geführt, denen 1 l eines Aktivators, bestehend aus:

100–200 g/l H_2SO_4

40– 60 g/l oxäthylierter Nonylphenol-Polyglykol-äther

1– 5 g/l Korrosionsinhibitor

zur Einstellung des pH-Wertes 1 zugesetzt wurden. Anschliessend wurden sofort 1000 g Zinkpulver und 100 g eines Reaktionsgemisches, bestehend aus:

Zinn-II-Sulfat 10–20%

Hydrazindichlorid 3– 5%

Kupferacetat 10–20%

Natriumacetat 35–67%

zugesetzt.

Nach 10 Minuten Laufzeit war das Zinkpulver abgeschieden und bildete einen 100 µm dicken Überzug auf den Radfedern. Der pH-Wert war auf 5–6 angestiegen.

Dieser Versuch wurde ebenfalls mit den unter Versuch 1 beschriebenen Metallpulvern durchgeführt. Die Ergebnisse waren äquivalent.

Bei einer Variante dieses Versuches wurde nach ca. 7 Minuten und bei einem pH-Wert des Bades von 3–4 ein weiteres Reaktionsgemisch aus 50% eines Kunststoffgranulates (PVC-Granulat und/oder Melamin-Harz-Granulat) einer Korngrösse kleiner 8 µm, 30% Kaliumchlorid, 15% Natriumacetat und 5% Kieselsäure in das Bad gegeben. Nach weiteren 5–10 Minuten war auf dem Zinküberzug eine gleichmässig im Zinküberzug verankerte Kunststoffschicht gebildet, die eine Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit der Radfedern um ca. 1000 Stunden nach ASTM B 117 bewirkt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen metallischer Überzüge auf metallische Werkstücke durch Behandeln der Werkstücke in einem inerte Prallkörper enthaltenden Bad, indem die Werkstücke in das Bad getaucht werden und eine Relativbewegung zwischen Werkstücken und Prallkörpern bzw. Bad erzeugt wird, wobei dem eine wässrige saure Lösung mit Nonylphenol-Polyglykoläther als Aktivator enthaltenden Bad nach dem Reinigen der Werkstücke Metallionen und ferner ein

Reaktionsgemisch sowie das den Überzug bildende Metallpulver zugegeben werden, dadurch gekennzeichnet, dass dem auf einen pH-Wert zwischen 1 und 2 eingestellten Bad gleichzeitig das Metallpulver und ein Reaktionsgemisch aus Hydrazinchlorid und/oder Hydrazinsulfat mit Metallionen zur Lokalelementbildung sowie mit Zinn-II- und/oder Antimon-III-Sulfat zur Bildung einer schwammigen, auf den Metallpulverpartikeln anhaftenden Zinn- oder Antimonschicht zugegeben wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dem Reaktionsgemisch Kupfer- und/oder Zinnionen zugesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Überzugsmaterial Zink, Zinn, Kadmium, Silber, Gold oder deren Legierungen verwendet werden.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, dass Metallpulver mit einer Korngrösse < 10 µm verwendet wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1–4, dadurch gekennzeichnet, dass kurz vor Beendigung der Überzugsbildung dem Bad ein weiteres Reaktionsgemisch mit einem Metallsalz eines anderen Metalls als dem Überzugsmetall oder mit einem Kunststoff zugesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Reaktionsgemisch zugesetzt wird, wenn der pH-Wert des Bades auf 3 bis 4 angestiegen ist.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche Reaktionsgemisch 50% Metallsalz oder Kunststoff, 30% Kaliumchlorid, 15% Natriumacetat und 5% Kieselsäure enthält.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5–7, dadurch gekennzeichnet, dass als Metallsalz Zinn-II-Sulfat und/oder Antimon-III-Sulfat und/oder Bleichlorid verwendet wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5–8, dadurch gekennzeichnet, dass als Kunststoff ein Granulat mit einer Korngrösse kleiner 8 µm verwendet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Kunststoff ein Granulat aus PVC und/oder Melamin-Harz verwendet wird.

Revendications

1. Procédé d'application de couches métalliques sur des objets métalliques, par un traitement mécano-chimique desdits objets dans un bain contenant des corps inertes, dans lequel les objets sont plongés, et en produisant un mouvement relatif entre les objets et les corps d'impact et le bain, traitement pendant lequel on ajoute au bain contenant, comme agent activant, une solution aqueuse de nonyl-phénol-polyglycol-éther, et après nettoyage des objets, des ions métalliques, et, en outre, un mélange de réaction, ainsi que la poudre métallique devant former la

couche de revêtement désirée, procédé caractérisé en ce que, à un bain dont la valeur de pH a été réglée entre 1 et 2, on ajoute simultanément la poudre de métal et un mélange de réaction consistant en chlorure d'hydrazine et/ou sulfate d'hydrazine, avec des ions métalliques pour la formation d'éléments localisés, ainsi que sulfate d'étain II ou sulfate d'antimoine III pour la formation d'une couche spongieuse d'étain ou d'antimoine sur les particules de métal.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute au mélange de réaction des ions de cuivre et/ou d'étain.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, comme matériau de couche de revêtement, on utilise le zinc, le cadmium, l'argent, l'or ou leurs alliages.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la poudre de métal utilisée présente une grosseur de grain inférieure à 10 microns.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, peu avant la fin de la formation de la couche de revêtement, on ajoute au bain un autre mélange de réaction contenant un sel métallique d'un autre métal que celui de revêtement, ou une matière synthétique.

6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que l'autre mélange de réaction est ajouté lorsque la valeur de pH du bain s'est accrue jusqu'à 3 à 4.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que le mélange de réaction supplémentaire contient 50% de sel métallique ou de matière synthétique, 30% de chlorure de potassium, 15% d'acétate de sodium et 5% de silice.

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que, comme sel métallique, on utilise le sulfate d'étain II et/ou le sulfate d'antimoine III, et/ou le chlorure de plomb.

9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que, comme matière synthétique, on utilise un granulat ayant une grosseur de grain inférieure à 8 microns.

10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que, comme matière synthétique, on utilise un granulat de chlorure de polyvinyle et/ou une résine mélamine.

Claims

1. A process for applying metallic coatings to

metallic workpieces by treating the workpieces in a bath containing inert impact bodies, the workpieces being immersed into the bath and a relative movement being produced between the workpieces and impact bodies or bath, and after cleaning of the workpieces metal ions and also a reaction mixture as well as the metal powder forming the coating are added to the bath containing an aqueous acid solution with nonylphenol-polyglycolether as an activator, characterized in that simultaneously the metal powder and a reaction mixture of hydrazine chloride and/or hydrazine sulphate with metal ions for local element formation as well as with tin-II- and/or antimony-III-sulphate to form a spongy tin or antimony layer adhering to the metal powder particles is added to the bath set at a pH value of between 1 and 2.

2. A process according to claim 1, characterized in that copper and/or tin ions are added to the reaction mixture.

3. A process according to claim 1, characterized in that zinc, tin, cadmium, silver, gold or alloys thereof are used as coating material.

4. A process according to one or several of claims 1-3, characterized in that metal powder with a particle size $< 10 \mu\text{m}$ is used.

5. A process according to one or several of claims 1-4, characterized in that shortly before the end of the formation of the coating a further reaction mixture with a metal salt of another metal as the coating material or with a plastic is added to the bath.

6. A process according to claim 5, characterized in that the further reaction mixture is added when the pH value of the bath has increased to 3 to 4.

7. A process according to claim 5 or 6, characterized in that the additional reaction mixture contains 50% metal salt or plastic, 30% potassium chloride, 15% sodium acetate and 5% silicic acid.

8. A process according to one of claims 5-7, characterized in that tin-II-sulphate and/or antimony-III-sulphate and/or lead chloride is used as a metal salt.

9. A process according to one of claims 5-8, characterized in that a granulated material with a particle size smaller than $8 \mu\text{m}$ is used as a plastic.

10. A process according to claim 9, characterized in that a granulated material formed of PVC and/or melamine resin is used as a plastic.