



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 041 638
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 81103983.3

51 Int. Cl.³: **C 25 D 5/36**
C 25 D 3/48

22 Anmeldetag: 23.05.81

30 Priorität: 29.05.80 DE 3020371

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.12.81 Patentblatt 81/50

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH FR GB IT LI NL

71 Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

72 Erfinder: Kuhn, Werner
In der Gartel 35
D-6458 Rodenbach I(DE)

72 Erfinder: Zilske, Wolfgang, Dipl.Chem.
Ernst-Reuter-Strasse 26
D-6450 Hanau 9(DE)

54 Verfahren zur Vorbehandlung von Edelstahl für eine direkte galvanische Vergoldung.

57 Zur direkten Vergoldung von Edelstahlteilen in sauren Bädern ist eine Vorbehandlung der Teile nötig. Bekannte Verfahren, die mit aggressiven Medien, wie starke Säuren, arbeiten, greifen die Oberfläche an und beeinträchtigen die Haftfestigkeit. Diese Nachteile werden vermieden, wenn man die Edelstahlteile in eine galvanische, wässrige Lösung bringt und zuerst kathodisch und anschließend anodisch behandelt.

EP 0 041 638 A1

1 D e g u s s a Aktiengesellschaft
6000 Frankfurt am Main

5 Verfahren zur Vorbehandlung von Edelstahl für eine
direkte galvanische Vergoldung

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbehandlung
von Edelstahl, insbesondere von Chromnickelstählen für
eine direkte galvanische Vergoldung mit stark sauren
Bädern.

15 Die galvanische Abscheidung gut haftender Metallüberzüge
auf rostfreien, hochlegierten Stählen bereitet durch die
dichte, schwer zu entfernende Passivschicht seit jeher
größere Schwierigkeiten. Bestimmend für das passive Ver-
halten dieser Stähle ist eine sich rasch ausbildende

20 Deckschicht, vorwiegend aus Cr_2O_3 , einem sehr schwer
löslichen Oxid. Aus diesem Grund muß zur Vorbereitung
des Edelstahls vor dem Galvanisieren eine Entfernung
der Passivschicht durch Beizen in aggressiven Mineral-
säuren, zum Teil unter Stromeinwirkung, vorgenommen

25 werden. So wird zum Beispiel empfohlen, 10 - 20 Vol%
 HNO_3 konz. mit 1 - 2 Vol% H_2F_2 konz. bei 50° hierfür zu
verwenden, oder H_2SO_4 , CrO_3 und H_2F_2 bei Raumtemperatur
einzusetzen oder kathodisch die Teile in verschiedenen
Säuren zu aktivieren. Fast alle Verfahren greifen je-

30 doch das Grundmaterial an, was besonders bei hochglanz-
polierten Teilen unerwünscht ist. Weitere Probleme er-
geben sich bei diesen bekannten Verfahren, wenn Edelstahl-
gegenstände mit eingearbeiteten z.B. Neusilber- oder
Kupferteilen vorliegen. Fast alle diese Verfahren ver-
35 ursachen auch nicht unerhebliche Korrosionsprobleme

...

1 in den Galvanisieranlagen.

Bekannt sind auch Aktivierungsverfahren unter Abschei-
dung einer Zwischenschicht, meist Nickel, aus stark salz-
5 saurer Lösung. Diesen haften aber ebenfalls deutliche
Nachteile an. Neben Korrosionsproblemen bei Anwendung
dieser Bäder sind die so aktivierten und anschließend
vergoldeten Teile wesentlich anfälliger gegen Korrosion
als direkt vergoldete. Ausgehend von Fehlstellen korro-
10 diert die Nickelzwischenschicht bis zur völligen Ablösung
der Goldauflage. Bei Schmuckteilen, die direkt auf der
Haut getragen werden, ist eine Unternickelung auf Grund
allergischer Reaktionen einzelner Personen und eventu-
eller canzerogener Wirkung meist unerwünscht.

15

Zur Vermeidung der Unternickelung wurde versucht, Edel-
stahlteile direkt im Goldbad zu aktivieren. Die
US-PS 4 168 214 beschreibt ein Goldbad auf Basis eines
"verdünnten Königswassers", das in der Lage ist, Edel-
20 stahl direkt im Bad zu aktivieren. Das Bad hat jedoch
ebenfalls den Nachteil, daß es die Oberfläche, be-
sonders an Lötstellen, angreift. Außerdem ist das Bad
schlecht zu führen, da die Agressivität mit der Betriebs-
dauer ansteigt. Andere zur direkten Beschichtung von
25 Edelstahl bekannte stark saure Goldbäder ergeben nur in
wenigen Fällen eine ausreichende Haftung der Goldschicht.
Wenn die zu beschichtenden Edelstahlteile, zum Beispiel
Uhrenarmbänder, zuvor einer Behandlung unterzogen worden
waren, die eine stärkere Passivschicht entstehen ließ,
30 wie zum Beispiel Tempern, Löten, Polieren unter Hitze-
entwicklung, Behandlung in passivierenden Beizen oder
Elektropolieren, konnte durch direktes Vergolden keine
ausreichende Haftfestigkeit erzielt werden.

35

...

1 Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein
Verfahren zur Vorbehandlung von Edelstahl für eine
direkte galvanische Vergoldung in einem stark sauren
Goldbad zu finden, das die Metalloberfläche möglichst
5 wenig angreift und eine gute Haftfestigkeit der abge-
schiedenen Goldschichten erzielt.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst,
daß die Edelstahlteile in eine cyanidhaltige wässrige
10 Lösung gebracht und zuerst kathodisch und anschließend
anodisch behandelt werden.

Überraschenderweise zeigte es sich, daß bei Behandlung
von Edelstahlteilen, die in einem stark passiven Zustand
15 vorlagen, in einer Lösung eines Alkalicyanids nach zu-
nächst kathodischer, dann anodischer Polung bei Raum-
temperatur selbst bei niedrigen Stromdichten eine gute
Aktivierung erzielt wurde. Nach direkter anschließender
Vergoldung in einem handelsüblichen stark sauren Gold-
20 bad wurden sehr gute Haftfestigkeiten erzielt. Gleiche
Aktivierungsergebnisse konnten selbst bei sichtbaren
Anlaufschichten erreicht werden, wenn das Cyanid vor-
teilhafterweise direkt in einem handelsüblichen Ent-
fettungsbad eingesetzt und die genannte Polungsreihen-
25 folge eingehalten wurde.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können selbst Edel-
stahlgegenstände mit eingearbeiteten Teilen aus z.B.
Neusilber oder Kupfer behandelt werden. Sie können an-
30 schließend unter voller Erhaltung der Oberflächengüte
haftfest vergoldet werden.

Vorzugsweise enthalten die Vorbehandlungsbäder Alkali-
cyanid in einer Konzentration 2 - 100 g/l. Daneben
35

...

1 können sie noch weitere Zusätze, wie z.B. Phosphate,
kondensierte Phosphate, Carbonate und Silikate der
Alkalimetalle in verschiedenen Konzentrationen ent-
halten. Diese Badbestandteile dienen vorwiegend der Ent-
5 fettung und haben auf die Aktivierung keinen Einfluß.
Höhere Konzentrationen an Alkalihydroxid sind zu ver-
meiden.

Die Aktivierung erfolgt vorteilhafterweise bei Tempera-
10 turen von 20° bis 70° C und wird vorwiegend bei Raum-
temperatur ausgeführt. Sie besteht aus einer zunächst
kathodischen Behandlung von vorzugsweise bei
2 - 40A/dm^2 während 15 sec bis 5 min und einer an-
schließenden anodischen Behandlung unter denselben
15 Bedingungen.

Die Anwendung höherer Temperatur bis ca. 70° C und
höherer Stromdichte ist möglich, aber nicht erforder-
lich. Zur anschließenden direkten Vergoldung eignet
20 sich jedes handelsübliche stark saure Goldbad mit pH
kleiner 3. Eine Dekapierung nach der Aktivierung, z.B.
in 10%iger Schwefelsäure wirkt sich günstig auf die
Zwischenspülung aus, ist aber für die eigentliche
Aktivierung ohne Einfluß.

25 Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße
Vorbehandlungsverfahren näher erläutern:

30 1. 10g KCN, 10g NaOH, $30\text{g Na}_2\text{CO}_3$ und $50\text{g Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
werden in Wasser zu 1 l gelöst.

Eine auf Hochglanz polierte Probe aus V4A wird
1 min bei Raumtemperatur und 10A/dm^2 kathodisch,
anschließend unter gleichen Bedingungen anodisch
35 in diesem Bad behandelt, gut zwischengespült und in
einem handelsüblichen stark sauren Goldbad ver-
goldet.

1 Die abgeschiedene Goldschicht ist hochglänzend
und haftet gut. Sie läßt sich selbst durch Bürsten
nach scharfem Knicken der Probe nicht entfernen.

- 5 2. Eine Probe aus V4A wird durch einstündiges Tempern
bei 300° C an Luft bewußt passiviert.

Nach Behandlung der Probe in einem Bad nach Bei-
spiel 1 unter den dort genannten Bedingungen wurde
10 ebenfalls sehr gute Haftfestigkeit bei der Ver-
goldung erzielt.

3. 20g NaCN, 10g NaOH, 10g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,
30g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 0,5g Netzmittel werden in
15 Wasser zu 1 Liter gelöst.

Ein elektropoliertes Edelstahlgeflechtarmband mit
einem Uhrengehäuse aus Neusilber wird bei Raum-
temperatur 1 min bei 5 A/dm² kathodisch, anschlie-
20 ßend unter gleichen Bedingungen anodisch aktiviert,
gut zwischengespült und in einem handelsüblichen
stark sauren Goldbad vergoldet. Die Goldschicht
läßt sich auch durch starkes Kratzen nicht ent-
25 fernen.

30

35

1

5

10 D e g u s s a Aktiengesellschaft
6000 Frankfurt am Main

15

20 Patentansprüche:

1. Verfahren zur Vorbehandlung von Edelstahl für eine direkte galvanische Vergoldung in einem stark sauren Goldbad, dadurch gekennzeichnet, daß die Edelstahl-
25 teile in eine cyanidhaltige wässrige Lösung gebracht und zuerst kathodisch und anschließend anodisch behandelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
30 daß ein Alkalicyanid in einer Konzentration von 2 - 100 g/l verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Edelstahlteile bei einer
35 Temperatur zwischen 20° und 70° C behandelt werden.

...

1 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch ge-
kennzeichnet, daß die Edelstahlteile zunächst
kathodisch bei 2 - 40 A/dm², sodann anodisch bei
2 - 40 A/dm² je 15 sec - 5 min vorbehandelt
5 werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Cyanid in einem Entfettungsbad
eingesetzt wird.

10

15

20

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0041638

Nummer der Anmeldung

EP 81103983.3

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>DE - A1 - 2 642 816</u> (CENTRO SPERIMENTALE METALLURGICO S.P.A.) * Ansprüche * --	1,3,4	C 25 D 5/36 C 25 D 3/48
	<u>DD - A - 94 539</u> (SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT) * Anspruch 1 * --	1	
	<u>DD - A - 59 022</u> (G.HÄNSEL et al.) * Gesamt * ----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 25 D
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &. Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 04-08-1981	Prüfer SLAMA