

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 084 816
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 83100245.6

(51)

Int. Cl.³: **C 25 D 3/44**

(22)

Anmeldetag: 13.01.83

(30)

Priorität: 25.01.82 DE 3202265

(71)

Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT, Berlin
und München Wittelsbacherplatz 2,
D-8000 München 2 (DE)

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 03.08.83
Patentblatt 83/31

(72)

Erfinder: Birkle, Siegfried, Dr., Veit-Stoss-Strasse 46,
D-8552 Höchstädt/A. (DE)
Erfinder: Stöger, Klaus, Benekestrasse 40,
D-8500 Nürnberg (DE)

(84)

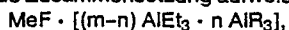
Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU
NL SE

(54)

Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Aluminium.

(57)

Es soll ein metallorganischer Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Aluminium angegeben werden, der sowohl eine hohe Streufähigkeit als auch eine hohe Leitfähigkeit und eine gute Löslichkeit aufweist und kommerziell leicht zugänglich ist. Die Erfindung sieht dazu einen Elektrolyt vor, der folgende Zusammensetzung aufweist:



wobei folgendes gilt:

Me = K, Rb oder Cs;

R = H oder $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ mit $x = 1$ und 3 bis 8,

wobei wenigstens zwei Gruppen R Alkylreste sind;

$m = 1,3$ bis 2,4 und $n = 0,1$ bis 1,1,

wobei $m > 2n$ sein muß.

EP 0 084 816 A2

SIEMENS AKTIENGESellschaft
Berlin und München

Unser Zeichen
VPA 82 P 3 0 0 8 E

5 Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Aluminium

Die Erfindung betrifft einen metallorganischen Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Aluminium sowie die Verwendung dieses Elektrolyten.

10

Zur galvanischen Abscheidung von Aluminium können metallorganische Elektrolyte, d.h. aluminiumorganische Komplexverbindungen (DE-PS 1 047 450), verwendet werden. In der Vergangenheit wurde eine Vielzahl von Verbindungen beschrieben, die für das galvanische Aluminieren in Frage kommen können, beispielsweise Onium- und Alkali-komplexverbindungen. In der Praxis wird bisher aber ausschließlich das als optimal beschriebene Komplexsalz $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ eingesetzt ("Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie", Bd. 283, 1956, S. 414 bis 424).

20

Galvanisierbäder mit $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ als Elektrolytsalz haben für eine technisch breite und wirtschaftliche Anwendung jedoch einen entscheidenden Nachteil: die Streufähigkeit ist zu gering. Sie ist vergleichbar mit derjenigen von wäßrigen Chrombädern ("Galvanotechnik", Bd. 73, 1982, S. 2 bis 8). Aufgrund der geringen Streufähigkeit beim galvanischen Aluminieren können deshalb stark profilierte Teile als Gestellware, dort wo die Geometrie der Teile es gestattet, nur unter Verwendung von Hilfsanoden beschichtet werden. Dies ist aber ein technisch sehr aufwendiges und damit teures Verfahren. Aufgrund der geringen Streufähigkeit hat auch das Trommelaluminieren von Kleinteilen keine praktische

25

30

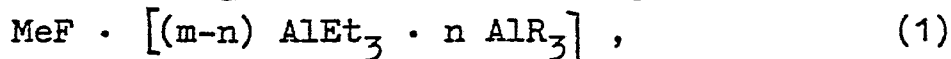
35

Bedeutung erlangen können, da die aluminiierten Teile zu große Schichtdickenschwankungen aufweisen bzw. an kritischen Stellen überhaupt nicht beschichtet sind.

- 5 Aufgabe der Erfindung ist es, einen metallorganischen Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Aluminium anzugeben, der eine hohe Streufähigkeit, aber auch eine hohe Leitfähigkeit und eine gute Löslichkeit aufweist und kommerziell leicht zugänglich ist.

10

Dies wird erfindungsgemäß durch einen Elektrolyt erreicht, der folgende Zusammensetzung aufweist:



wobei folgendes gilt:

- 15 Me = K, Rb oder Cs;
 R = H oder $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ mit $x = 1$ und 3 bis 8,
 wobei wenigstens zwei Gruppen R Alkylreste sind;
 m = 1,3 bis 2,4 und n = 0,1 bis 1,1 ,
 wobei $m > 2n$ sein muß.

- 20 In der vorstehenden Formel (1) bedeutet "Me" Metall, "Et" steht für einen Äthylrest, d.h. für C_2H_5 ; im übrigen können auch verschiedene Metalle nebeneinander vorliegen.

- 25 Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Elektrolyten sind Gegenstand von Unteransprüchen, wobei ein Elektrolyt folgender Zusammensetzung besonders bevorzugt wird:



- 30 dabei gilt folgendes:

- $\text{m}' = 1,8$ bis 2,2 (insbesondere 2,0),
 $\text{n}' = 0,2$ bis 0,5 (insbesondere 0,4) und
 $\text{R}' = \text{CH}_3$ oder C_4H_9 , wobei die Reste R' n- oder iso-Butylreste sein können.

Der erfindungsgemäße aluminiumorganische Elektrolyt gemäß Formel (1) erweist sich in galvanotechnischer Hinsicht als überaus fortschrittlich, d.h. er erfüllt die Forderungen, die an Elektrolyte für ein technisch
5 breit anwendbares und wirtschaftliches Aluminierverfahren gestellt werden, in weit höherem Maße als dies bislang möglich war. Der erfindungsgemäße Elektrolyt weist nämlich eine hohe Streufähigkeit bei gleichzeitig für ein wirtschaftliches Aluminieren erforderlicher
10 elektrischer Leitfähigkeit und Löslichkeit sowie eine gute kommerzielle Zugänglichkeit auf. Er vereinigt in sich erstmals die galvanotechnisch relevanten Elektrolyteigenschaften. Ein weiterer Vorteil ist ferner auch, daß dieser Elektrolyt im Vergleich zu $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
15 eine wesentlich geringere Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit besitzt.

Der erfindungsgemäße Elektrolyt beruht auf Erkenntnissen, welche bezüglich der Zusammenhänge zwischen der
20 Zusammensetzung aluminiumorganischer Komplexverbindungen einerseits und den galvanotechnischen Erfordernissen, wie Streufähigkeit, Leitfähigkeit und Löslichkeit (in bei Raumtemperatur flüssigen, niederviskosen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit geringer Wasseraufnahme),
25 andererseits gewonnen wurden. Diese Zusammenhänge waren bislang nicht bekannt.

Es hat sich nun gezeigt, daß für die Streufähigkeit das Metallion entscheidend ist, wohingegen die Leitfähigkeit
30 sowohl vom Metallion als auch vom Halogenion und von der Länge der Alkylreste beeinflusst wird. Für die Löslichkeit wiederum erweisen sich die Alkylreste und das Metallion als besonders relevant.

- Im einzelnen gilt folgendes. Streufähigkeit, Leitfähigkeit und technische Handhabbarkeit des Elektrolyten werden mit steigendem Ionenradius des Alkalimetalls verbessert, während sich beim Halogenion ein gegenläufiger Effekt ergibt. Für eine hohe Leitfähigkeit sollen die Alkylreste wenig raumerfüllend und kurz-kettig sein. Zur Erzielung einer guten Löslichkeit eignen sich kleine Metallionen besser als große.
- 10 Mit dem erfindungsgemäßen Elektrolyt wurde erstmals ein technisch brauchbares Produkt geschaffen. Dies gilt insbesondere auch für die technische Handhabbarkeit, d.h. dieser Elektrolyt ist bei Raumtemperatur löslich und kann im galvanotechnisch interessanten Elektrolyt-
15 Konzentrationsbereich in einfacher Weise transportiert werden.

- Der erfindungsgemäße Elektrolyt ist - im galvanotechnisch interessanten Arbeitsbereich - hinsichtlich der
20 Streufähigkeit mit Cadmumelektrolyten vergleichbar. Damit ergibt sich erstmals die Möglichkeit, die gleiche Produktpalette wie beim Cadmieren zu aluminieren. Dadurch ist die galvanotechnische Voraussetzung geschaffen, um Cadmium als Korrosionsschutzüberzug durch
25 Aluminium zu ersetzen.

- Der erfindungsgemäße Elektrolyt wird vorzugsweise in Form einer Lösung eingesetzt. Als Lösungsmittel dienen insbesondere bei Raumtemperatur flüssige aromatische
30 Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, vorteilhaft in folgender Zusammensetzung: 1 Mol Elektrolytsalz pro 1 bis 10 Mol, vorzugsweise 1 bis 5 Mol, Lösungsmittel.

- Anhand von Beispielen soll die Erfindung noch näher
35 erläutert werden.

1. Herstellung des Elektrolyten

In einen Witt'schen Rührtopf (Fassungsvermögen: 3 l),
der mit einem mechanischen Rührer, einem Tropftrichter,
5 einem Thermometer und einem Inertgasüberleitungssystem
versehen ist und eine Leitfähigkeitszelle aufweist,
werden ca. 1140 ml Toluol gegeben und darin 183,5 g
Kaliumfluorid aufgeschlämmt. Dieser Aufschlämmung
werden unter Rühren nach und nach 577 g Aluminium-
10 triäthyl und 250 g Aluminiumtriisobutyl zugesetzt.
Dabei bildet sich, unter Ansteigen der spezifischen
Leitfähigkeit und unter Erwärmung, der Elektrolyt
 $\text{KF} \cdot [1,6 \text{ Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot 0,4 \text{ Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3] \cdot 3,4 \text{ mol Toluol}$
als klare farblose Flüssigkeit. Nach beendeter Umset-
15 zung weist diese Elektrolytzusammensetzung - bei 100°C -
eine spezifische Leitfähigkeit von $2,25 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ auf.

Nach derselben Methode können auch Elektrolyte mit
anderer Zusammensetzung hergestellt werden. Ebenso
20 lassen sich auf diese Weise prinzipiell auch die
lösungsmittelfreien Elektrolyte herstellen. Hierzu ist
es allerdings erforderlich, die Reaktion oberhalb der
Schmelztemperatur des jeweiligen Elektrolyten durchzu-
führen.

25

In der nachfolgenden Tabelle ist die elektrische Leit-
fähigkeit (in $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) bei 100°C für mehrere
Elektrolyte der allgemeinen Form $\text{KF} \cdot [(2-n) \text{ AlEt}_3 \cdot$
 $n \text{ AlR}_3] \cdot 3,4 \text{ mol Toluol}$ angegeben.

	$\text{AlR}_3 \backslash n$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
	$\text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	2,5	2,4	2,25	2,0	1,95
5	$\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$	2,85	2,6	2,4	2,25	2,1
	$\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$	2,25	2,0	1,7	1,5	1,25
	$\text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$	2,3	2,05	1,6	1,5	1,05
	$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$	2,6	2,7	2,7	2,8	2,6

10 2. Galvanisierungsversuche

Anhand von Galvanisierungsversuchen soll die gute Streufähigkeit des erfindungsgemäßen Elektrolyten aufgezeigt werden. Zur Durchführung der Galvanisierungsversuche diente

15 eine Galvanisierzelle in Form eines rechteckigen Glasgefäßes (20 cm x 8 cm x 20 cm), an dessen Stirnseiten je ein Al-Anodenblech angebracht war. Da die Aluminiumelektrolyte luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, wurde die Galvanisierzelle mit einem speziellen Deckel

20 versehen, der mehrere Öffnungen aufweist: für ein Thermometer, für eine Leitfähigkeitszelle, für ein Gasüberleitungsrohr (zum Fluten der Zelle mit Stickstoff), für zwei Rührer (diagonal gegenüberstehend in den Ecken der Zelle vor den Anoden befindlich) und zum Chargieren der

25 zu aluminierenden Prüfkörper. Als Prüfkörper dienten Rechteck-Winkelbleche aus Stahl bestimmter Größe. Zur Ermittlung der Streufähigkeit wurde die Dicke der auf den Winkelblechen abgeschiedenen Aluminiumschicht mittels eines Schichtdickenmeßgerätes bestimmt.

30

Vor dem Aluminieren wurden die einzelnen Prüfkörper, wie in der Galvanik üblich, vorbehandelt, d.h. gebeizt und entfettet. Dazu wurde jeweils der an einer Ka-

thodenstange befestigte Prüfkörper zunächst mittels eines organischen Lösungsmittels vorentfettet und durch Tauchen in verdünnte Salzsäure gebeizt.

Anschließend wurde der Prüfkörper kathodisch entfettet

5 und zur Haftfestigkeitsverbesserung mit einer ca.

1 μ m dicken Nickelschicht versehen. Nach Spülen mit Wasser und nachfolgender Entfernung des anhaftenden Wasserfilmes (mittels eines Entwässerungsmittels und durch anschließendes Tauchen in Toluol) wurde der

10 toluolfeuchte Prüfkörper in die Galvanisierzelle, d.h. in den Elektrolyt, eingebracht und - als Kathode - zwischen den beiden Anoden angeordnet (Kathodenfläche: 2 dm^2 ; Abstand zwischen Anode und Kathode: jeweils ca. 10 cm).

15

Die Galvanisierung erfolgte bei einer Elektrolyttemperatur von 100°C mittels eines sogenannten Impulsstromes (Abscheidungsspannung: $\pm 10 \text{ V}$). Dazu wurden die Prüfkörper abwechselnd kathodisch und anodisch gepolt,

20 wobei die kathodische Abscheidungszeit jeweils 80 ms und die anodische Abscheidungszeit jeweils 20 ms betrug.

Zur Untersuchung gelangte neben dem erfindungsgemäßen Elektrolyt der bekannte Elektrolyt $\text{NaF} \cdot 2 \text{ Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

25 sowie, jeweils in handelsüblicher Form, ein Cadmium-elektrolyt (cyanidisch), ein Zinkelektrolyt (schwach cyanidisch) und ein Nickelelektrolyt (schwach sauer), wobei bei den drei letztgenannten Elektrolyten mittels Gleichstrom galvanisiert wurde. Dabei ergab sich folgendes: Beim Galvanisieren im normalen Arbeitsbereich (Al-Elektrolyte: 1 A/dm^2 ; Cd-, Zn- und Ni-Elektrolyt: 2 A/dm^2), unter sonst gleichen Bedingungen, beträgt beim bekannten Elektrolyt - in Form von $\text{NaF} \cdot 2 \text{ Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot 3,4 \text{ mol Toluol}$ - die Streufähigkeit

35 lediglich ca. 13 %, während der erfindungsgemäße Elek-

0084816

-8-

VPA 82 P 3 0 0 8 E

trolyt - in Form von KF $\cdot$ $[1,6 \text{ Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot$
 $0,4 \text{ Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3]$ $\cdot$ 3,4 mol Toluol - eine Streufähig-
keit von ca. 38 % aufweist, d.h. nahezu das Dreifache.

Im Vergleich dazu beträgt die Streufähigkeit beim

- 5 Zn-Elektrolyt ca. 30 %, beim Ni-Elektrolyt ca. 33 %
und beim Cd-Elektrolyt ca. 40 %.

4 Patentansprüche

Patentansprüche

1. Metallorganischer Elektrolyt zur galvanischen
Abscheidung von Aluminium, d a d u r c h g e -
5 k e n n z e i c h n e t , daß er folgende Zusammen-
setzung aufweist:



wobei folgendes gilt:

- Me = K, Rb oder Cs;
10 R = H oder $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ mit x = 1 und 3 bis 8,
wobei wenigstens zwei Gruppen R Alkylreste sind;
m = 1,3 bis 2,4 und n = 0,1 bis 1,1 ,
wobei m > 2n sein muß.

- 15 2. Metallorganischer Elektrolyt nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß
folgendes gilt:

x = 1 oder 3 oder 4 und/oder

m = 1,8 bis 2,2 und/oder

- 20 n = 0,2 bis 0,5.

3. Metallorganischer Elektrolyt nach Anspruch 2,
g e k e n n z e i c h n e t : durch folgende Zusammen-
setzung:

- 25 $\text{KF} \cdot [(\text{m}'-\text{n}') \text{AlEt}_3 \cdot \text{n}' \text{AlR}'_3] ,$

wobei folgendes gilt:

m' = 1,8 bis 2,2 , vorzugsweise 2,0;

n' = 0,2 bis 0,5 , vorzugsweise 0,4 , und

R' = CH_3 oder C_4H_9 .

30

4. Verwendung des metallorganischen Elektrolyten nach
einem der Ansprüche 1 bis 3 in Form einer Lösung in
1 bis 10 Mol, vorzugsweise 1 bis 5 Mol, eines bei Raum-
temperatur flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoffes,
35 insbesondere Toluol.