



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 85105345.4

⑤① Int. Cl. 4: **C 25 D 3/56, C 25 D 3/12**

Anmeldetag: 02.05.85

① Priorität: 09.05.84 DE 3416993

⑦① Anmelder: **Gerhard Collardin GmbH, Widdersdorfer Strasse 215 Postfach 30 04 09, D-5000 Köln (DE)**

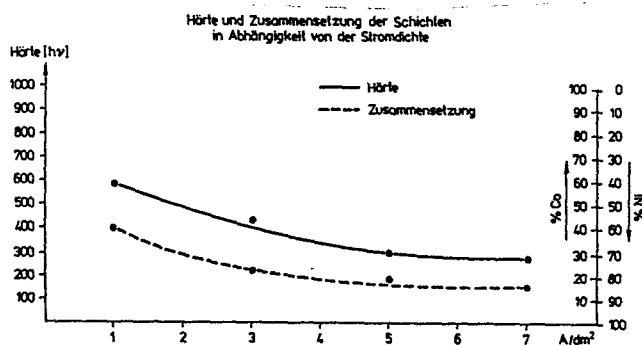
③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 11.12.85
Patentblatt 85/50

⑦② Erfinder: **Wagner, Heinz, Dr., Goesweg 25, D-4010 Hilden (DE)**
Erfinder: **Scharwächter, Klaus, Oberstrasse 15, D-5650 Solingen (DE)**
Erfinder: **Nee, Monika, Bahlenstrasse 99, D-4000 Düsseldorf 13 (DE)**

④ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB IT LI NL**

④ **Wässrige, saure, Nickel- und Cobalt-Ionen enthaltende Elektrolyte zur galvanischen Abscheidung von harten, anlaufbeständigen, weiss glänzenden Legierungsüberzügen.**

⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung harter, anlaufbeständiger, weiss glänzender, nickel- und cobalthaltiger Überzüge mittels wässriger, saurer, Metallionen und Borsäure sowie als Glanzzusatz einen aliphatischen Aldehyd und eine aromatische Carbonylverbindung und ggfls. Netzmittel enthaltender Bäder, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man wässrige, Nickel-, Cobalt- und Chloridionen sowie Borsäure enthaltende Lösungen mit einem pH-Wert von 3,8 bis 4,2, und einem Nickel-/Cobalt-Ionen-Verhältnis von 8:1 bis 20:1 herstellt, als Glanzzusatz eine wässrige Lösung eines aliphatischen Aldehyds und einer aromatischen, wasserlöslichen Carbonylverbindung im Mengenverhältnis 20:1 bis 50:1 zusetzt, Nickel und Cobalt enthaltende Schichten bei einer Temperatur von 50 bis 55°C und einer kathodischen Stromdichte von bis zu $7A \cdot dm^{-2}$ unter Verwendung von Nickel- und Cobaltmetall im Gewichtsverhältnis von 5:1 bis 10:1 als Anodenmaterial auf für die galvanische Vernickelung geeigneten Grundwerkstoffen galvanisch abscheidet und bei Bedarf die Gehalte der Komponenten in den Badlösungen durch Nachschärfen mit geeigneten Zusatzlösungen auf die angegebenen Werte einstellt.



05

Wässrige, saure, Nickel- und Cobalt-Ionen
enthaltende Elektrolyte zur galvanischen Abscheidung
10 von harten, anlaufbeständigen, weiß glänzenden
Legierungsüberzügen

Die Erfindung betrifft wässrige, saure, Nickel- und
15 Cobaltionen und Borsäure sowie als Glanzzusatz einen
aliphatischen Aldehyd und eine aromatische Carbonyl-
verbindung enthaltende Elektrolyte zur galvanischen
Abscheidung von harten, anlaufbeständigen, weiß glän-
zenden Legierungsüberzügen.

20

Die galvanische Abscheidung von Metallen auf metalli-
schen Oberflächen zu verschiedenen Zwecken, z.B. zur
Verbesserung der Verschleißfestigkeit, der Gleitfähig-
keit oder des Korrosionsschutzes oder auch für deko-
25 rative Zwecke ist seit langer Zeit bekannt. Ebenfalls
ist es eine seit längerem in der Praxis genutzte Tat-
sache, daß Legierungsüberzüge aus mehreren Metallen im
Hinblick auf einen bestimmten Verwendungszweck unter
Umständen günstigere Eigenschaften aufweisen als sie
30 einzelne Überzüge aus den gleichen Metallen besitzen.
Insbesondere lassen sich physikalische Eigenschaften
wie Reibungskoeffizient, Temperaturbeständigkeit oder
auch magnetische Permeabilität durch Überziehen einer
Metalloberfläche mit einer legierten Metallschicht
35 gezielt verbessern.

In zahlreichen technologischen Bereichen haben sich Nickel-Kobalt-Legierungen bewährt, da sie nicht nur durch gute physikalische Eigenschaften charakterisiert sind, sondern sich auch galvanisch leicht in jeder gewünschten Zusammensetzung abscheiden lassen. Zur Bildung von Nickel-Kobalt-Legierungsschichten werden Galvanisierbäder verwendet, die geeignete Nickel- und Kobaltsalze, z.B. Chloride, Sulfate oder Sulfamate, Borsäure und weitere, die elektrische Leitfähigkeit des Bades und die Anodenlöslichkeit beeinflussende Zusätze enthalten.

Andererseits sind aus der DE-PS 24 50 527 wässrige, saure Bäder zur galvanischen Abscheidung von Nickel-überzügen bekannt, die außer Nickelsalzen und Borsäure noch einen sog. Glanzzusatz enthalten, der aus einem aliphatischen, 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Aldehyd und einer aromatischen, eine Carbonylgruppe aufweisenden Verbindung besteht. Derartige Nickelschichten weisen jedoch den Nachteil auf, daß sie eine zwar helle, jedoch gelblich schimmernde, griffempfindliche und zum Anlaufen neigende Oberfläche haben, die einer nachfolgenden Weiterbehandlung, z.B. einer Verchromung, bedarf. Außerdem erfüllt die Härte der galvanisch abgeschiedenen Überzugsschicht nicht immer die gestellten Anforderungen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß die genannten Nachteile nicht auftreten, wenn man für das Galvanisierverfahren ein Bad verwendet, das als Elektrolyt nicht nur Nickelsalze, sondern auch Kobaltsalze in Verbindung mit Borsäure und mit einem einen aliphatischen Aldehyd und eine aromatische Carbonylverbindung enthaltenden Glanzzusatz sowie ggfls. mit einem Netzmittel verwendet.

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung harter, anlaufbeständiger, weiß glänzender, nickel- und cobalthaltiger Überzüge mittels wässriger, saurer, Metallionen und Borsäure sowie als Glanzzusatz einen aliphatischen Aldehyd mit 1 bis 4 C-Atomen, bevorzugt Formaldehyd, und eine aromatische Carbonylverbindung, bevorzugt o-Benzoylsulfimid oder dessen N-Acetylderivat und ggfls. Netzmittel, enthaltender Bäder, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- a) wässrige Lösungen mit einem pH-Wert von 3,6 bis 4,8, einem Gehalt an Nickelionen von 15 bis 150 g . l⁻¹, an Cobaltionen von 0,5 bis 15 g . l⁻¹, an Chloridionen von 5,0 bis 25,0 g . l⁻¹ und an Borsäure von 20 bis 40 g . l⁻¹ herstellt, wobei das Verhältnis von gelösten Nickelionen zu gelösten Cobaltionen im Bereich von 8 : 1 bis 20 : 1 liegt
- b) als Glanzzusatz eine wässrige, Lösung eines aliphatischen Aldehyds mit 1 bis 4 C-Atomen in einer Menge von 0,1 bis 1 g . l⁻¹ und einer aromatischen, wasserlöslichen Carbonylverbindung in einer Menge von 0,005 bis 0,05 g zusetzt, wobei das Mengenverhältnis 20 : 1 bis 50 : 1 beträgt
- c) Nickel und Cobalt enthaltende Schichten bei einer Temperatur von 40 bis 60°C und einer kathodischen Stromdichte von bis zu 7 A . dm⁻² unter Verwendung von Nickel- und Cobaltmetall im Gewichtsverhältnis von 5 : 1 bis 10 : 1 als Anodenmaterial auf für die galvanische Vernickelung geeigneten Grundwerkstoffen galvanisch nach an sich bekannten Methoden abscheidet und
- d) bei Bedarf die Gehalte der Komponenten in den Badlösungen durch Nachschärfen mit geeigneten Zusatzlösungen auf die angegebenen Werte einstellt.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren verwendeten Bäder eignen sich für die Herstellung harter, anlaufbeständiger, metallisch weiß glänzender Legierungsüberzüge. Bevorzugte Bäder enthalten beispielsweise
05 Nickelionen in einer Menge von 36,0 bis 93,3 g . l⁻¹,
Cobaltionen in einer Menge von 1,7 bis 11,5 g . l⁻¹,
Chloridionen in einer Menge von 8,0 bis 12,0 g . l⁻¹
und Borsäure in einer Menge von 30 g . l⁻¹. Diese Ge-
halte der einzelnen Komponenten können auf an sich
10 bekannte Weise eingestellt werden, beispielsweise
durch Zugabe von 150 bis 400 g . l⁻¹ Nickelsulfat-
Heptahydrat, 20 bis 40 g . l⁻¹ Nickelchlorid-Hexahy-
drat, 8 bis 55 g . l⁻¹ Kobaltsulfat-Heptahydrat und
30 g . l⁻¹ Borsäure. Sie weisen einen pH-Wert im Be-
15 reich von 3,6 bis 4,8, bevorzugt von 4,0 bis 4,4, auf.

Die sauren Galvanisierbäder können als zusätzliche Bestandteile ggfls. auch anionische Netzmittel ent-
halten. Dabei kommen insbesondere Netzmittel wie Alkyl-
20 sulfate oder Alkylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen
und 2 bis 6 Alkylenoxidgruppen infrage. Bevorzugt als
gegebenenfalls zugesetzte Netzmittel sind Isononylsul-
fat und Natriumlaurylethersulfat. Die Netzmittel wer-
den in Mengen von 0,1 bis 2,0 g . l⁻¹ Badlösung verwen-
25 det.

Die galvanische Abscheidung wird bei einer Temperatur
von 40 bis 60°C, bevorzugt von 50 bis 55°C durchge-
führt. Die kathodische Stromdichte kann dabei in wei-
30 ten Grenzen schwanken, wobei bei der Trommelgalvani-
sierung niedrige kathodische Stromdichten und bei der
Gestellgalvanisierung höhere kathodische Stromdichten
vorzusehen sind. Die Bäder können mit Stromdichten bis
zu 7 A . dm⁻² belastet werden.

Als Anodenmaterialien werden Nickel- und Kobaltstücke im Gewichtsverhältnis von 5 : 1 bis 10 : 1 in Titankörben mit Anodenbeuteln verwendet. Als Nickelanode ist jedes Material verwendbar, das auch bei der galvanischen Glanzvernickelung eingesetzt werden kann.

An das Cobaltmetall für die Anoden werden höchste Anforderungen hinsichtlich der Reinheit gestellt, da hiervon die Qualität der Weißnickel-Niederschläge entscheidend beeinflusst wird. Es kann nur metallisches Cobalt verwendet werden, das eine Reinheit von mindestens 99,9 % aufweist. Verunreinigungen dürfen nur im ppm-Bereich auftreten. So ist beispielsweise Cobalt als Anodenmaterial verwendbar, dessen Gehalt an Arsen 1 ppm, Kupfer 10 ppm, Eisen 15 ppm, Blei 3 ppm, Zink 2 ppm, Nickel 0,07 %, Kohlenstoff 20 ppm, Wasserstoff 2 ppm, Sauerstoff 30 ppm, Stickstoff 2 ppm und Schwefel 2 ppm beträgt.

Vergleichbar hohe Anforderungen an die Reinheit müssen auch an das im erfindungsgemässen Verfahren verwendete Cobaltsulfat gestellt werden. Bevorzugt wird chemisch reines, kristallines Cobalt(II)-sulfat-Heptahydrat mit einem Reinheitsgrad von mindestens 99 % eingesetzt.

Die verwendeten Nickelsalze müssen mindestens der Norm DIN 50970 entsprechen; für das erfindungsgemässe Verfahren geeignete Borsäure muss Galvanoqualität haben, also für den Einsatz in galvanischen Hochleistungs-Nickelbädern geeignet sein.

Für die Verwendung als Bestandteil im Glanzzusatz geeignete aliphatische Aldehyde sind beispielsweise Formaldehyd einschließlich Paraformaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und Butyraldehyd.

Das als aromatische Carbonylverbindung am besten geeignete o-Benzoylsulfimid wird zweckmässig in Form der Alkalisalze, vorzugsweise in Form des Natriumsalzes, für den Glanzzusatz verwendet. Anstelle von o-Benzoylsulfimid kann auch N-Acetyl-o-benzoylsulfimid eingesetzt werden.

Die beiden genannten organischen Komponenten für den Glanzzusatz werden im Molverhältnis 20 : 1 bis 50 : 1 gemischt und in Form einer wässrigen Lösung aufbewahrt. Diese Lösung wird bei Ansatz der für das erfindungsgemässe Verfahren geeigneten galvanischen Bäder den elektrolythaltigen wässrigen Lösungen in einer solchen Menge zugesetzt, daß der Gehalt an aliphatischem Aldehyd 0,1 bis 1,0 g . l⁻¹ und der Gehalt an aromatischer Carbonylverbindung 0,005 bis 0,05 g . l⁻¹ beträgt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens werden Nickel und Cobalt enthaltende Schichten auf geeigneten Oberflächen galvanisch abgeschieden. Die durch die Abscheidung hervorgerufene Verarmung der Lösung an Nickel- und Cobaltionen wird dadurch kompensiert, daß die metallischen Nickel- und Cobaltanoden sukzessiv in Lösung gehen. Dabei stellt sich bei gleichbleibenden sonstigen Parametern der Verfahrensführung ein konstanter Gehalt an Nickel- und Cobaltionen in den Bädern ein. Das Verhältnis von Nickel- zu Cobaltionen in der Lösung bewegt sich dabei im Bereich von 8 : 1 bis 20 : 1.

Eine Variation der Verfahrensführung ist auch dadurch möglich, daß ausschließlich Nickelanoden verwendet werden. In diesem Fall muss der bei der galvanischen Abscheidung verbrauchte Cobaltanteil durch Zugabe von Cobaltsulfat-Heptahydrat ergänzt werden. Dabei müssen Mengen von ungefähr 12 kg CoSO₄ . 7 H₂O pro 10 000 Ah zugesetzt werden.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbaren Glanzzusatzlösungen werden im Verlauf des Galvanisierungsprozesses verbraucht. Daher muss ihr Gehalt in den Badlösungen kontinuierlich kontrolliert und ggfls.
05 durch Nachschärfen mit Glanzzusatzlösungen auf die angegebenen Werte eingestellt werden.

Mit dem oben beschriebenen Verfahren werden auf metallischen Oberflächen oder auf nach an sich bekannten
10 Methoden vorbehandelten Kunststoffteilen Nickel und Cobalt enthaltende Schichten erhalten. Die Zusammensetzung der galvanisch abgeschiedenen, weiß glänzenden Legierungsschichten ist im wesentlichen abhängig von der angelegten kathodischen Stromdichte sowie vom Verhältnis der Nickel- und Cobaltionen im Elektrolyten.
15 Es werden Schichten mit einer Zusammensetzung von 60 bis 84 Gew.-% Nickel und 16 bis 40 Gew.-% Cobalt erhalten. Dabei treten relativ niedrige Cobalt- und hohe Nickelgehalte bevorzugt bei hohen Stromdichten und
20 relativ hohe Cobalt- und niedrige Nickelgehalte bei niedrigen Stromdichten auf. Die Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung von der kathodischen Stromdichte zeigt Fig. 1.

25 Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen Metallschichten zeichnen sich durch eine hohe Anlaufbeständigkeit und eine hervorragende Korrosionsschutzwirkung aus. Aufgrund des vorhandenen Cobaltanteils sind diese Schichten härter als galvanisch abgeschiedene Glanznickelschichten. Sie zeigen außerdem einen
30 guten Glanz sowie eine hervorragende Glanztiefenstreuung. Aufgrund dieser hervorstechenden Eigenschaften wird das erfindungsgemäße Verfahren überall dort eingesetzt, wo als Endsicht bei der galvanischen Veredelung dekorative oder dekorativ-funktionale Überzüge
35 gefordert werden, beispielsweise als Ersatz von Glanz-

chrom nach der galvanischen Vernickelung, als Endschicht bei Doppel- bzw. Trinickelabscheidungen oder der Galvanisierung von Massenartikeln. Außerdem findet das Verfahren Anwendung zur Erzielung spezieller Oberflächen-
05 flächeneffekte, wie beispielsweise zur Imitation einer
geglänzten Aluminiumoberfläche auf Kunststoffteilen.

Die kathodischen Stromausbeuten liegen in der gleichen Größenordnung wie bei bekannten Halbglanz- und Glanz-
10 nickelbädern.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

15 A: Beispiele 1 bis 6 und Vergleichsbeispiele VI bis
v4.

Es wurden Galvanisierbäder hergestellt, die die in Tabelle 1 angegebenen Komponenten in den angegebenen
20 Mengen enthielten. Diesen Elektrolytbädern wurde als Glanzzusatz eine Lösung in den in Tabelle 1, vorletzte Spalte, angegebenen Mengen zugesetzt, die die folgende Zusammensetzung aufwies:

25 8,0 Gew.-% Formaldehyd,
0,1 Gew.-% o-Benzoylsulfimid-Natrium und
21,8 Gew.-% Natrium-Laurylethersulfat.
70,1 Gew.-% Wasser

30 Als Kathodenbleche für den anschließenden Galvanisierungsvorgang wurden polierte Messingbleche verwendet, die mechanisch in dem Galvanisierbad bewegt wurden. Die

35

05 Anode bestand aus metallischem Nickel und metallischem
Cobalt von hoher Reinheit in Titankörben mit Anoden-
beuteln. Die Messingbleche wurden bei einer Temperatur
von 55 bis 60°C 10 Minuten lang nach an sich bekannten
Methoden galvanisch beschichtet.

10 Eine Charakterisierung der auf der Kathode abgeschie-
denen Nickel- und Cobalt-Metall enthaltenden Schichten
findet sich in Tabelle 2.

15

20

25

30

35

Tabelle 1: Komponenten-Mengen in den Galvanisierbüdern ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) und angewandte Stromdichte des Galvanisiervorganges

Bsp ^{a)}	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ni	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Co	$\text{Ni} : \text{Co}$	H_3BO_3	Glanzlösg. (ml/l)	Stromdichte ($\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$)
1	300	30	70,12	35	7,34	9,6:1	30	6	3
2	150	30	38,8	17,5	3,7	10,5:1	30	6	3
3	75	30	23,1	8,8	1,9	12,2:1	30	6	3
V1	75	30	23,1	8,8	1,9	12,2:1	30	6	10
V2	37,5	30	15,3	4,4	0,9	17 : 1	30	6	10
4	37,5	30	15,3	4,4	0,9	17 : 1	30	6	0,5
V3	400	30	91,0	45,0	9,4	9,7:1	30	-	7
5	400	30	91,0	45,0	9,4	9,7:1	30	12	7
6	500	30	111,9	55,0	11,6	9,7:1	30	18	5
V4	500	30	111,9	55,0	11,6	9,7:1	30	-	5
7	300	30	70,12	35	7,34	9,6:1	30	2	6
V5	300	30	70,12	35	7,34	9,6:1	30	-	6
8	300	30	70,12	35	7,34	9,6:1	30	0,5	0,5
9	300	30	70,12	35	7,34	9,6:1	30	6	5

Anmerkung: a) Beispiele mit der Kennzeichnung "V" sind Vergleichsbeispiele (z.B. V2)

35 30 25 20 15 10 05

Tabelle 2:

Charakterisierung der Produkte

	Bsp. ^{a)}	Charakterisierung
05		
	1	harte, weißglänzende, anlaufbeständige, feste Schichten
	2	vgl. Bsp. 1
	3	vgl. Bsp. 1
10	V1	harte Schichten, z.T. Anbrennungen , nicht griffest
	V2	vgl. Bsp. V1
	4	harte, weißglänzende, anlaufbeständige, griffeste Schichten
15	V3	matte, weiße, nicht anlaufbeständige Schichten
	5	harte, weißglänzende, anlaufbeständige, griffeste Schichten
	6	vgl. Bsp. 5
20	V4	matte, z.T. verschleierte, nicht griffeste Schichten
25	7	harte, weißglänzende, anlaufbeständige, griffeste Schichten
	V5	milchige, nicht griffeste Schichten
	8	harte, weißglänzende, anlaufbeständige, griffeste Schichten
30	9	vgl. Bsp. 8

Anmerkung: a) Beispiele mit der Kennzeichnung "V" sind
Vergleichsbeispiele

B: Beispiele 7 bis 9 und Vergleichsbeispiel V5.

05 Es wurden Galvanisierbäder hergestellt, die die in
Tabelle 1 angegebenen Komponenten in den jeweiligen
Mengen enthielten. Diesen Galvanisierbädern wurde als
Glanzzusatz in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen
eine Lösung zugesetzt, die folgende Zusammensetzung
aufwies:

10

12,5 Gew.-% Formaldehyd,
0,5 Gew.-% o-Benzoylsulfimid-Natrium,
12,5 Gew.-% i-Nonylsulfat und
74,5 Gew.-% Wasser.

15

Als Kathodenbleche wurden polierte Messingbleche ver-
wendet, die (im Falle der Beispiele 7 und V5) mecha-
nisch hin und her bewegt wurden; im Falle der Beispie-
le 8, 9 wurde das Elektrolyt-Bad durch Einbla-
sen von Luft bewegt.

20

Als Anodenmaterialien wurden metallisches Nickel und
Cobalt in hoher Reinheit in Titankörben mit Anodenbeu-
teln verwendet.

25

Die Messingbleche wurden bei einer Temperatur von 55
bis 60°C 10 min lang bei einer in Tabelle 1 angegebe-
nen Stromdichte nach an sich bekannten Methoden galva-
nisiert.

30

Eine Charakterisierung der auf den Blechen abgeschie-
denen Schichten findet sich in Tabelle 2.

35

Patentansprüche

- 05 1. Verfahren zur galvanischen Abscheidung harter, anlaufbeständiger, weiß glänzender, nickel- und cobalt-haltiger Überzüge mittels wässriger, saurer, Metall-
ionen und Borsäure sowie als Glanzzusatz einen ali-
phatischen Aldehyd mit 1 bis 4 C-Atomen, bevorzugt
Formaldehyd, und eine aromatische Carbonylverbindung,
10 bevorzugt o-Benzoylsulfimid oder dessen N-Acetylderi-
vat und ggfls. Netzmittel, enthaltender Bäder, dadurch
gekennzeichnet, daß man
- a) wässrige Lösungen mit einem pH-Wert von 3,6 bis
4,8, einem Gehalt an Nickelionen von 15 bis
15 150 g . l⁻¹, an Cobaltionen von 0,5 bis 15 g . l⁻¹,
an Chloridionen von 5,0 bis 25,0 g . l⁻¹ und an
Borsäure von 20 bis 40 g . l⁻¹ herstellt, wobei das
Verhältnis von gelösten Nickelionen zu gelösten Co-
baltionen im Bereich von 8 : 1 bis 20 : 1 liegt
- 20 b) als Glanzzusatz eine wässrige Lösung eines alipha-
tischen Aldehyds mit 1 bis 4 C-Atomen in einer Men-
ge von 0,1 bis 1,0 g . l⁻¹ und einer aromatischen,
wasserlöslichen Carbonylverbindung in einer Menge
von 0,005 bis 0,05 g . l⁻¹ zusetzt, wobei das Men-
25 genverhältnis Aldehyd : Carbonylverbindung 20 : 1
bis 50 : 1 beträgt
- c) Nickel und Cobalt enthaltende Schichten bei einer
Temperatur von 40 bis 60°C und einer kathodischen
Stromdichte von bis zu 7 A . dm⁻² unter Verwendung
30 von Nickel- und Cobaltmetall im Gewichtsverhältnis
von 5 : 1 bis 10 : 1 als Anodenmaterial auf für die
galvanische Vernickelung geeigneten Grundwerkstof-
fen nach an sich bekannten Methoden galvanisch ab-
scheidet und
- 35 d) bei Bedarf die Gehalte der Komponenten in den Bad-
lösungen durch Nachschärfen mit geeigneten Zusatz-
lösungen auf die angegebenen Werte einstellt.

- 05 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man wässrige Lösungen verwendet, deren Gehalt an Nickelionen $36,0$ bis $93,3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, an Cobaltionen $1,7$ bis $11,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ und an Chloridionen $8,0$ bis $12,0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ beträgt.
- 10 3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Badlösungen mit einem Borsäure-Gehalt von $30 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ einsetzt.
- 15 4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man für den Glanzzusatz eine Mischung aus Formaldehyd und n-Acetyl-o-benzoylsulfimid verwendet.
- 20 5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Badlösungen mit einem pH-Wert von $4,0$ bis $4,4$ verwendet.
- 25 6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Temperatur von 50 bis 55°C arbeitet.
- 30 7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Anodenmaterial Stücke von metallischem Nickel und metallischem Cobalt im Gewichtsverhältnis von $5 : 1$ bis $10 : 1$ in Titankörben mit Anodenbeuteln verwendet.
- 35 8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Badlösungen gegebenenfalls Netzmittel, bevorzugt Alkylsulfate oder Alkylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen und 2 bis 6 Alkyleneoxidgruppen, insbesondere Isononylsulfat oder Natriumlaurylethersulfat in Mengen von $0,1$ bis $2,0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Badlösung enthalten.

111

0163944

Figur 1

Härte und Zusammensetzung der Schichten
in Abhängigkeit von der Stromdichte

