

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 251 080**A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 87108839.9

(51)

Int. Cl.³: **C 23 C 18/16**

(22)

Anmeldetag: 19.06.87

(30)

Priorität: 19.06.86 DE 3620586
23.04.87 EP 87105921

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.01.88 Patentblatt 88/1

(84)

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

(71)

Anmelder: Neugebauer, Erich, Dr.
Zweibrückenstrasse 10 Postfach 260101
D-8000 München 26(DE)

(72)

Erfinder: Tolkmit Bernd
Am Pickhammer 12
D-5983 Balve 11(DE)

(72)

Erfinder: Prior Friedhelm
Amselfeld 1
D-5983 Balve 2(DE)

(54)

Verfahren zum Aufbringen metallischer Überzüge auf metallische Werkstücke durch mechanisch-chemisches Behandeln der Werkstücke.

(57)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen metallischer Überzüge auf metallische Werkstücke durch mechanisch-chemisches Behandeln der Werkstücke in einem inerte Prallkörper enthaltenen Bad, indem eine Relativbewegung zwischen Werkstücken und Prallkörpern bzw. Bad erzeugt wird, und dem ein Promotor und das den Überzug bildende Metall beigegeben werden, wobei, um zu vermeiden, daß Metalle in Lösung gehen und eine damit verbundene Wasserstoffentwicklung auftritt, spätestens vor und/oder während der Zugabe des den Überzug bildenden Metalls eine Säurezugabe unter Verwendung mindestens einer wasserlöslichen organischen Carbonsäure oder unter Verwendung einer Kombination aus mindestens einer wasserlöslichen organischen Carbonsäure und/oder deren Salze mit mindestens einer Mineralsäure in einer solchen Menge erfolgt, daß der pH-Wert des Bades zu Beginn der Metallaufbringung etwa im Bereich größer 2,5 - 4,5 und an ihrem Ende etwa im Bereich von 3 - 7 liegt.

EP 0 251 080 A2

RESSE:
EUGEBAUER
CH 260 101
MONCHEN 26

DR. ERICH NEUGEBAUER
PATENTANWALT
EUROPEAN PATENT ATTORNEY
ZUGELASSEN BEIM EUROPÄISCHEN PATENTAMT

BORD: 8000 MONCHEN 2
ZWEIBRÜCKENSTRASSE 10
EINGANG:
0251080
MONCHEN 26

- 1 -

19. Juni 1987
80A-4326

B e s c h r e i b u n g

zu der Patentanmeldung

Dr. Erich Neugebauer
Zweibrückenstraße 10
D-8000 München 2

betreffend

Verfahren zum Aufbringen metallischer Über- züge auf metallische Werkstücke durch mecha- nisch-chemisches Behandeln der Werkstücke

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen metallischer Überzüge auf metallische Werkstücke durch Behandeln der Werkstücke in einem inerte Prallkörper enthaltenen Bad, indem die Werkstücke in das Bad getaucht werden und eine Relativbewegung zwischen Werkstücken und Prallkörpern bzw. Bad erzeugt wird, wobei dem Bad anfangs eine Säure zur Einstellung eines niedrigen pH-Wertes sowie ggf. waschaktive Substanzen und/oder Tenside sowie nach dem Reinigen der Werkstücke ein Promotor und das den Überzug bildende Metall beigegeben werden.

Ein derartiges Verfahren ist in der DE-PS 17 71 816 beschrieben. Dabei wird das Bad mit einer starken Mineral-

säure oder deren sauren Salzen auf einen pH-Wert von weniger als 2,5 eingestellt. Als Überzugsmaterial wird Zinkpulver und als Promotor eine Zinn-II-Verbindung eingesetzt. Bei Durchführung dieses Verfahrens läßt sich bei der Promotorzugabe eine starke Reaktion feststellen, die im wesentlichen Wasserstoff freisetzt. Diese Reaktion wird im allgemeinen so verstanden, daß die im sauren Medium vorliegenden Zinkpartikel unter Bildung von Wasserstoff angelöst werden und die Zinn-II-Ionen zu Zinn reduziert werden, welches sich an den Zinkpartikeln abscheidet, wobei die Zinkpartikel durch die Relativbewegung des Mediums aufgrund eines Kaltlötteffektes auf der Oberfläche der Werkstücke haften bleiben.

Um korrosionsschutzaktive Schichtdicken von ca. 6 - 8 μ zu erhalten, sind größere Zinkpulvermengen und auch ein hoher Säureüberschuß notwendig. Um die hierbei auftretende starke Reaktion zwischen Zinkpulver und Säure abzuschwächen, setzt man Korrosionsinhibitoren ein und versucht außerdem durch entsprechende Zusätze die Mineralsäuren auf einen pH-Wert von 2,5 abzupuffern. Da die Korrosionsinhibitoren aber nur so weit zugesetzt werden können, daß eine Restreaktion verbleibt, wird bei dem niedrigen pH-Wert aktiver Wasserstoff frei, der in das Metallgefüge der Werkstücke eindringt und zur Wasserstoffversprödung führt. Zwar kann nach Auslagerung der Werkstücke ein Teil des Wasserstoffes durch die relativ poröse Metallschicht des Überzuges

entweichen, es bleibt jedoch eine Restsprödbbruchgefahr, die bei Stahlwerkstücken, welche auf eine Härte von über 55 Rockwell gehärtet sind, immer wieder zu Ausfällen durch Sprödbbruch führt.

Auch ist es bei der Verwendung von Bädern mit einem pH-Wert von weniger als 2,5 nachteilig, daß beachtliche Mengen von Metallen, insbesondere Eisen, in Lösung gehen, wodurch sich große Abwasserprobleme bei der Entsorgung der Bäder ergeben.

Aufgabe der Erfindung ist es, das Verfahren der eingangs beschriebenen Gattung so zu verbessern, daß bei weiterhin guter Reinigungswirkung des Bades zwar die Oxyde und Hydroxyde der Metallpulverteilchen entfernt werden und dementsprechend Überzüge gebildet werden können, aber möglichst vermieden wird, daß Metalle, insbesondere Eisen, in Lösung gehen und damit auch eine Wasserstoffentwicklung und die Gefahr von Sprödb Brüchen bei Werkstücken verhindert wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß spätestens vor und/oder während der Zugabe des den Überzug bildenden Metalls eine Säurezugabe unter Verwendung mindestens einer wasserlöslichen organischen Carbonsäure oder unter Verwendung einer Kombination aus mindestens einer wasserlöslichen organischen Carbonsäure und/oder deren Salze mit mindestens einer Mineralsäure in einer solchen Menge erfolgt, daß der pH-Wert

0251080

des Bades zu Beginn der Metallaufbringung etwa im Bereich größer 2,5 - 4,5 und an ihrem Ende etwa im Bereich von 3 - 7 liegt.

Unter der Bezeichnung Carbonsäure werden hier Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren verstanden, die eine oder mehrere Carboxylgruppen enthalten; d.h. Mono-, Di-, Tricarbonsäuren, Polycarbonsäuren usw. oder die entsprechenden Hydroxycarbonsäuren. Die Carboxylgruppen können dabei an Alkyl- oder Cycloalkylresten oder an aromatischen Resten gebunden sein.

Überraschenderweise werden die eingangs erläuterten Nachteile des bekannten Verfahrens bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht mehr beobachtet. Trotz des höheren pH-Wertes haftet das Überzugsmetall fest an den Werkstücken. Ein Abplatzen des Überzuges kann nicht festgestellt werden. Der Überzug bildet eine feste Schicht mit glatter Oberfläche, auf die auch weitere Überzüge aufgebracht werden können. Prüft man die derart behandelten Werkstücke sofort nach der Plattierung auf Bruchfestigkeit, so läßt sich kein durch Wasserstoff induzierter Spröddbruch nachweisen.

Darüberhinaus hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, daß weniger Metalle und beim Plattieren von Werkstücken aus Eisen weniger Eisen in Lösung gehen und der pH-Wert des Bades am Ende der Metallaufbringung relativ hoch und im allgemeinen höher als bei den bekannten Bädern ist, wodurch die Abwasserbeseitigung wesentlich erleichtert wird.

Erfindungsgemäß ist die Verwendung einer wasserlöslichen organischen Fettsäure der allgemeinen Formel $C_nCH_{2n+1}COOH$, vorzugsweise Essigsäure, Ameisensäure oder Propionsäure zur Einstellung des Bades besonders vorteilhaft. Fettsäuren haben eine gute puffernde Wirkung. Deshalb kann auch mit Überschüssen gearbeitet werden, ohne daß sich der pH-Wert des Bades wesentlich verändert. Vorzugsweise soll das Bad mit Essigsäure auf den pH-Wert eingestellt werden. Man kann aber auch Mineralsäure verwenden, die mit einem Salz einer organischen Carbonsäure soweit abgepuffert sind, daß das Bad auf den gewünschten pH-Wert eingestellt ist.

Hierbei kann jedoch ein Kationenanteil von Alkali- oder Erdalkalimetallen zu Störungen bei der quantitativen Ausbeute des den Überzug bildenden Metallpulvers führen.

Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung einer Hydroxycarbonsäure, insbesondere die Verwendung von Citronensäure, vorzugsweise in Kombination mit Mineralsäuren zur Einstellung des Bades ergeben. Die hierbei erhaltenen metallischen Überzüge zeichnen sich durch gutes Haftvermögen, geringe Porosität und hohe Dichte aus.

Erfindungsgemäß kann es vorteilhaft sein, wenn dem Bad zusätzlich Sulfaminsäure beigegeben wird.

Die Reinigungswirkung des Bades beruht auf den beigefügten
0251080
waschaktiven Substanzen und Tensiden zur Absenkung der
Oberflächenspannung. Die Reinigungswirkung kann durch den
Zusatz von Phosphaten und/oder Natriumfluoriden noch
verbessert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Bildung von
Überzügen aus verschiedensten Metallen, so können als
Metallpulver u.a. Zink, Zinn, Kadmium, Blei, Silber, Gold,
Aluminium, Kupfer beigegeben werden. Bei Verwendung von
Zink als Überzugsmaterial sollten Zinn-II-Verbindungen,
vorzugsweise Zinn-II-Sulfat, als Promotor zugegeben werden.
Dabei kann der Gewichtsanteil der Zinn-II-Verbindungen
weniger als 1/10 des Zinkpulvergewichtes betragen.

Als vorteilhafter hat es sich erwiesen, wenn die Säurezu-
gabe nicht unter Verwendung organischer Fettsäuren, son-
dern unter Verwendung mindestens einer wasserlöslichen
Carbonsäure und/oder Hydroxycarbonsäure mit einer oder
mehreren Carboxylgruppen, die an Alkyl- oder Cycloalkyl-
resten oder an aromatischen Resten gebunden sind, erfolgt.
Erfindungsgemäß kann hierbei die Verwendung mindestens
einer aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäure,
insbesondere Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-,
Pimelin- und/oder Maleinsäure, und/oder mindestens einer
Hydroxycarbonsäure, insbesondere Glykol-, Milch-, Tartron-,
Apfel-, Wein-, Glucar- (D-Zucker-), Glucon- und/oder
Citronensäure und/oder deren Salze, vorzugsweise in Kom-
bination mit mindestens einer Mineralsäure, insbesondere

Schwefelsäure, besonders vorteilhaft sein.

0251080

Erfindungsgemäß ist es insbesondere im Hinblick auf die Abwasserbeseitigung vorteilhaft, wenn die Säurezugabe unter Verwendung einer solchen Menge von Glutarsäure oder von einer Mischung aus Glutarsäure und mindestens einer weiteren Carbonsäure oder Hydroxycarbonsäure, insbesondere Citronensäure, sowie von mindestens einer Mineralsäure, insbesondere Schwefelsäure, erfolgt, daß der pH-Wert des Bades zu Beginn der Metallaufbringung bei etwa 3,5 oder höher und an ihrem Ende bei etwa 5 oder höher liegt.

Erfindungsgemäß kann man auch ein Entzunderungsbad und/oder ein Bad zur Unterkupferung des aufzuplattierenden Überzuges verwenden, das unter Verwendung mindestens einer wasserlöslichen organischen Carbonsäure oder unter Verwendung einer Mischung aus mindestens einer wasserlöslichen organischen Carbonsäure und/oder deren Salze und mindestens einer Mineralsäure auf einen pH-Wert etwa im Bereich größer 2,5 - 4,5 eingestellt werden.

Wenn die verwendeten wasserlöslichen organischen Carbonsäuren und/oder deren Salze in Wasser hinreichend leicht löslich sind, kann die Säurezugabe in Form einer Lösung erfolgen, in der die verwendeten Carbonsäuren und/oder deren Salze und gegebenenfalls eine oder

mehrere Mineralsäuren gelöst sind. In diesem Fall kann auch die Zugabe des Promotors zusammen mit der Säurezugabe in Form einer die Säuren und den Promotor enthaltenden Lösung erfolgen.

Wenn die verwendeten Carbonsäuren bzw. deren Salze in Wasser wenig oder schlecht löslich sind, können diese dem Entzunderungsbad und/oder dem Plattierungsbad direkt zugegeben werden, wobei es zur Erhöhung der Löslichkeit der verwendeten Carbonsäure bzw. deren Salze zweckmäßig sein kann, das erfindungsgemäße Verfahren bei erhöhter Temperatur durchzuführen und das Bad für die Plattierung bzw. die Entzunderung auf eine höhere Temperatur, insbesondere auf eine Temperatur oberhalb 30° , vorzugsweise oberhalb 60° , insbesondere auf etwa 65 bis 75° , zu erhitzen. In diesem Fall kann der Promotor direkt dem Plattierungsbad zugegeben werden.

Insbesondere zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit der Werkstücke gegen Kontaktkorrosion mit Magnesium hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn nach Aufbringung einer Unterkupferung und/oder mindestens eines Zinküberzuges mindestens ein Überzug aus Zinn und Aluminium gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgebracht wird.

Im folgenden werden einige Versuchsergebnisse wiedergegeben:

Versuch 1

In eine achteckige säurefeste Trommel mit einem Nutzvolumen von 5 Litern wurden 246 Stahlnägel der Härteklasse 60 Rockwell mit einer Abmessung von 9 cm Länge und 4,7 mm Durchmesser gefüllt. Hierzu wurden 2,5 Liter einer Glaskugelmischung mit einem Durchmesser von 0,2 - 6 mm gegeben. Die Trommel wurde soweit mit Wasser gefüllt, daß die Stahlnägel und die Glaskugeln mit Wasser bedeckt waren und bei der Drehung der Trommel ein leichter Wasserschwall vor den Stahlnägeln und Glaskugeln zu beobachten war. Anschließend wurde das Bad in der Trommel auf einen pH-Wert von 3,4 eingestellt mit

30 - 40 ml Essigsäure

0,4 ml einer waschaktiven Substanz

0,1 ml Tensiden

2 - 5 g Natriumtripolyphosphat.

Um die Stahlnägel zu reinigen, wurde die Trommel 10 Minuten lang bei 15 - 20 U/min gedreht. Nach erfolgter Reinigung der Stahlnägel wurde

30 g Zinkpulver gemischt mit

0,6 g Zinn-II-Sulfat zugesetzt.

Die Trommel wurde dann 10 - 15 Minuten bei 15 - 20 U/min gedreht. Dabei wurde das Zinkpulver auf die Werkstückoberfläche aufplattiert. Während dieser Zeit stieg der

pH-Wert auf 5-6 an. Die Werkstücke besaßen einen durchgehenden Überzug aus Zink.

Bei einer um 5-10 Minuten verlängerten Laufzeit der Trommel stieg der pH-Wert auf 6-7 an und die Stahlnägel besaßen anschließend einen hochglänzenden Zinküberzug einer Dicke von ca. 10μ . Die plattierten Stahlnägel wurden sofort in eine Versuchsvorrichtung mit 6 Nn eingespannt und belastet. Dabei wurde kein Ausfall durch wasserstoffinduzierten Sprödbbruch beobachtet.

Der Versuch wurde auch mit anderen Metallpulvern durchgeführt und führte zu den gleichen Ergebnissen.

Versuch 2

Auf Stahlnägel, die gemäß Versuch 1 mit einem Zinküberzug plattiert worden waren, wurde ein weiteres Metall aufplattiert, wobei ohne Zwischenspülung das vorhandene Bad erneut mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 3,4 eingestellt wurde und das andere Metallpulver sowie 2% Zinn-II-Sulfat beigegeben wurde. Auch diese so behandelten Stahlnägel wurden anschließend sofort in eine Versuchsvorrichtung mit 6 Nn eingespannt und belastet, wobei kein Ausfall durch wasserstoffinduzierten Sprödbbruch zu verzeichnen war.

Versuch 3

In eine achteckige säurefeste Trommel mit einem Nutzvolumen von 5 Litern wurden 246 Stahlnägel der Härte-

klasse 60 Rockwell mit einer Abmessung von 9 cm Länge und 4,7 mm Durchmesser gefüllt. Hierzu wurden 2,5 Liter einer Glaskugelmischung mit einem Durchmesser von 0,2 - 6 mm gegeben. In die Trommel wurde Wasser gefüllt, bis die Stahlnägel und die Glaskugeln mit einer Wasserschicht überdeckt waren und bei Drehung der Trommel ein leichter Wasserschwall vor den Stahlnägeln und Glaskugeln zu beobachten war. Dann wurde das Bad auf einen pH-Wert von 3,4 eingestellt mit

30 - 40 ml Essigsäure

0,4 ml einer waschaktiven Substanz

0,1 ml Tensiden.

Die Trommel wurde dann 10 Minuten lang bei 15 - 20 U/min zur Reinigung der Stahlnägel gedreht. Dann wurde 1 g Zinn-II-Sulfat zugesetzt, welches sich innerhalb von einer Minute löste. Anschließend wurden in jeweils drei Teildosierungen insgesamt 30 g Zinkpulver zugesetzt.

Nach jeder Zugabe einer Teilmenge des Zinkpulvers wurde die Trommel jeweils 5 - 7 Minuten lang bei 15 - 20 U/min gedreht. Danach besaßen die Stahlnägel einen gleichmäßigen Zinküberzug mit einer Schichtdicke von ca. 10 μ .

Der pH-Wert des Bades stieg während der Behandlungszeit auf 5 - 6 an.

Versuch 4

In eine achteckige säurefeste Trommel mit einem Nutzvolumen von 5 Litern wurden 246 Stahlnägel der Härteklasse 60 Rockwell mit einer Abmessung von 9 cm Länge und 4,7 mm

Durchmesser gefüllt. Hierzu wurden 2,5 Liter einer Glaskugelmischung mit einem Durchmesser von 0,2 - 6 mm gegeben. Die Trommel wurde soweit mit Wasser gefüllt, daß die Stahlnägel und die Glaskugeln mit Wasser bedeckt waren und bei der Drehung der Trommel ein leichter Wasserschwall vor den Stahlnägeln und Glaskugeln zu beobachten war. Anschließend wurde das Bad in der Trommel auf einen pH-Wert im Bereich von 2,8 - 3,2 eingestellt mit

20 - 50 ml einer Lösung A,
wobei 100 ml der Lösung A
6 ml 30%ige HCl
12 ml 50%ige H_2SO_4
50 g Citronensäure (als Monohydrat)
20 g Natriumacetat
1 ml einer waschaktiven Substanz
0,2 ml Tensiden
0,3 g eines Korrosionsinhibitors
Rest Wasser enthielten.

Gegebenenfalls kann je 100 ml der Lösung A 3 g Natriumhydrogenfluorid zugegeben werden.

Um die Stahlnägel zu reinigen, wurde die Trommel 10 Minuten lang bei 15 - 20 U/min gedreht. Nach erfolgter Reinigung der Stahlnägel wurde

25 g Zinkpulver gemischt mit
0,7 g Zinn-II-Sulfat zugesetzt.

Die Trommel wurde dann 15 - 20 Minuten bei 15 - 20 U/min gedreht. Dabei wurde auf die Werkstückoberfläche ein Zinküberzug mit einer Dicke von ca. 10 μ in Form einer wenig porösen, dichten und festen Schicht aufplattiert, die fest an den Werkstücken haftete. Auch zeigten die Werkstücke nach dem Plattieren keinen durch Wasserstoff induzierten Spröddbruch. Der pH-Wert des Bades stieg während der Behandlung auf 4,0 - 4,6 an.

Insbesondere bei verschmutzten Werkstücken mit verzunderter Oberfläche kann es zweckmäßig sein, dem Plattierbad ein Entzunderungsbad vorzuschalten, das anfangs ebenfalls unter Verwendung mindestens einer wasserlöslichen organischen Carbonsäure oder unter Verwendung einer Mischung aus mindestens einer wasserlöslichen organischen Carbonsäure und/oder deren Salze und mindestens einer Mineralsäure auf einen pH-Wert etwa im Bereich oberhalb 2,5 - 4,5 eingestellt wird. In diesem Fall werden anstelle der vorgenannten Lösung A zwei Lösungen I und II verwendet, wobei die Lösung I als Entzunderungsbad dient. Bei der Verwendung von zwei Lösungen I und II kann die Zugabe von Stahlnägeln, Glaskugeln und Wasser in die Trommel in der gleichen Weise und Menge, wie vorstehend bei Versuch 4 beschrieben, erfolgen. Anschließend wurde dann das Bad in der Trommel auf einen pH-Wert im Bereich von 2,8 - 3,5 eingestellt mit 20 - 40 ml der Lösung I, wobei 100 ml der Lösung I

H. 19. 00. 00

6 ml 30%ige HCl
6 ml 50%ige H₂SO₄
50 g Citronensäure (als Monohydrat)
8 g Natriumacetat
3 ml einer waschaktiven Substanz
3 g Natriumhydrogenfluorid
0,2 g eines Korrosionsinhibitors
Rest Wasser enthielten.

Um die Stahlnägel zu reinigen, wurde die Trommel 10 Minuten lang bei 15 - 20 U/min gedreht. Nach erfolgter Reinigung der Stahlnägel wurden

20 - 25 ml einer Lösung II und
25 g Zinkpulver zugegeben. Der pH-Wert des Bades lag im Bereich von 3,0 zu Beginn der Plattierung.

100 ml der Lösung II enthielten:

6 ml 30%ige HCl
12 ml 50%ige H₂SO₄
50 g Citronensäure (als Monohydrat)
20 g Natriumacetat
0,1 ml Tensiden
0,5 g eines Korrosionsinhibitors
2 g Zinn-II-Sulfat
Rest Wasser.

Die Trommel wurde dann 10 - 15 Minuten bei 15 - 20 U/min gedreht. Dabei wurde auf die Werkstückoberfläche ein

Zinküberzug mit einer Dicke von ca. 10μ in Form einer wenig porösen, dichten und festen Schicht aufplattiert, die fest an den Werkstücken haftete. Nach dem Plattieren zeigten die Werkstücke keinen durch Wasserstoff induzierten Spröddbruch. Der pH-Wert des Bades stieg während des Plattierens auf 4,4 an.

Um insbesondere bei Werkstücken aus schwer plattierbaren Werkstoffen die Haftung eines Zinküberzuges zu erhöhen, kann es zweckmäßig sein, vor dem Aufplattieren des Zinkpulvers eine Unterkupferung vorzunehmen. Dabei kann das Bad zur Unterkupferung erfindungsgemäß anfangs unter Verwendung mindestens einer wasserlöslichen organischen Carbonsäure oder unter Verwendung einer Mischung aus mindestens einer wasserlöslichen organischen Carbonsäure und/oder deren Salze und mindestens einer Mineralsäure auf einen pH-Wert etwa im Bereich größer 2,5 - 4,5 eingestellt werden.

Zur Unterkupferung kann man eine Lösung III verwenden, wobei 100 ml der Lösung III

6 ml 30%ige HCl

12 ml 50%ige H_2SO_4

40 g Citronensäure (als Monohydrat)

15 g Natriumacetat

10 g $Cu SO_4$

Rest Wasser enthalten.

Gegebenenfalls kann je 100 ml der Lösung III 0,2 g eines Korrosionsinhibitors zugegeben werden.

Bei einer Unterkupferung kann die Zugabe von Stahlnägeln, Glaskugeln und Wasser in die Trommel in der gleichen Weise und Menge wie vorstehend beschrieben erfolgen. Zunächst erfolgt eine Reinigung der Stahlnägel in einem Entzunderungsbad. Hierzu wird das Bad in der Trommel durch Zugabe von 20 - 40 ml der vorgenannten Lösung I auf einen pH-Wert im Bereich von 3,0 - 3,2 eingestellt.

Die Trommel wird dann 10 Minuten lang bei 15 - 20 U/min zur Reinigung der Stahlnägel gedreht. Falls das Entzunderungsbad stark verschmutzt ist, kann ein Teil abdekantiert werden. Dann werden 20 - 40 ml der Lösung III zugesetzt und dadurch das Bad anfangs auf einen pH-Wert im Bereich von 2,7 - 3,0 eingestellt.

Die Trommel wird dann 5 Minuten lang bei 15 - 20 U/min gedreht. Danach weisen die Stahlnägel einen gleichmäßigen Kupferüberzug auf.

Nach erfolgter Unterkupferung der Stahlnägel werden zur Aufbringung eines Zinküberzuges von 10 μ Dicke 20 ml der Lösung II zugegeben, wodurch sich der pH-Wert des Bades auf 3,0 einstellte. Nachfolgend werden 25 g Zinkpulver zugegeben.

Die Trommel wird dann 10 - 15 Minuten bei 15 - 20 U/min gedreht. Dabei erhalten die Werkstückoberflächen einen gut haftenden 10 μ dicken Zinküberzug. Der pH-Wert des Bades stieg bis zum Ende des Plattiervorganges auf 4,3 an.

Um anstelle eines Zinküberzuges von 10 μ einen solchen von 20 μ Dicke auf die Stahlnägel aufzubringen, wurden 40 ml der Lösung II zugegeben, wodurch sich der pH-Wert des Bades auf 2,7 einstellte. Nachfolgend wurden 50 g Zinkpulver zugegeben. Am Ende der Plattierung stieg der pH-Wert des Bades auf 4,0. Die Dicke der aufplattierten Schicht betrug 20,5 μ .

Versuche 5 bis 9

Bei diesen Versuchen wurden bei sonst gleichen Versuchsbedingungen die folgenden unterschiedlichen Lösungen verwendet:

Bei Versuch 5 eine Lösung B,
wobei 100 ml der Lösung B
2 g Zinn-II-Sulfat
12 ml 50%ige H_2SO_4
50 g Citronensäure (als Monohydrat)
10 g Natriumacetat
0,2 ml Tenside
Rest Wasser enthielten.

Bei Versuch 6 eine Lösung C,
wobei 100 ml der Lösung C
2 g Zinn-II-Sulfat
12 ml 50%ige H_2SO_4
45 g Glutarsäure
10 g Natriumacetat

0,2 ml Tenside

0251080

Rest Wasser enthielten.

Bei Versuch 7 eine Lösung D,

wobei 100 ml der Lösung D

2 g Zinn-II-Sulfat

12 ml 50%ige H_2SO_4

25 g Glutarsäure

20 g Citronensäure (als Monohydrat)

5 g Natriumacetat

0,2 ml Tenside

Rest Wasser enthielten.

Bei Versuch 8 eine Lösung E,

wobei 100 ml der Lösung E.

2 g Zinn-II-Sulfat

6 ml 30%ige HCl

12 ml 50%ige H_2SO_4

50 g Malonsäure

20 g Natriumacetat

0,2 ml Tenside

Rest Wasser enthielten.

Bei Versuch 9 eine Lösung F,

wobei 100 ml der Lösung F

2 g Zinn-II-Sulfat

12 ml 50%ige H_2SO_4

50 g Weinsäure

10 g Natriumacetat

0,2 ml Tenside

0251080

Rest Wasser enthielten.

Bei den Versuchen 5 bis 9 wurden in eine achteckige säurefeste Trommel mit einem Nutzvolumen von 5 Litern jeweils 1,35 kg Stahlnägel der Härteklasse 60 Rockwell mit einer Abmessung von 7,5 cm Länge und 4,7 mm Durchmesser gefüllt, wobei die gesamte zu plattierende Oberfläche der Stahlnägel jeweils etwa $0,2 \text{ m}^2$ betrug. Dann wurden jeweils 1 Liter einer Glaskugelmischung mit einem Durchmesser von 0,2 - 2 mm und 300 ml Wasser in die Trommel gegeben. Anschließend wurden zur Vorreinigung der Nägel 10 ml jeweils einer der Lösungen B bis F in das Bad gegeben. Die Trommel wurde anschließend 15 Minuten lang mit 20 U/min gedreht, wobei der pH-Wert des Bades jeweils nach 2, 5, 10 und 15 Minuten Trommellauf gemessen wurde.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Nach der Vorreinigung wurden jeweils erneut 10 ml der Lösung zugegeben und nach 2 Minuten Trommellauf mit 20 U/min wurde der pH-Wert des Bades gemessen. Dann wurde das als Überzugsmaterial dienende Zinkpulver in vier Teilmengen von 1,6 g, 4 g, 6 g und nochmals 6 g zugegeben, wobei die Trommel nach jeder Zugabe 5 Minuten lang mit 20 U/min gedreht und dann jeweils der pH-Wert des Bades gemessen wurde. Nach dem letzten Trommellauf war der Plattiervorgang abgeschlossen, und es wurde die Dicke des Zinküberzuges gemessen. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

T a b e l l e 1

Versuch Nr.	5	6	7	8	9
1. Zugabe Lösung	10 ml B	10 ml C	10 ml D	10 ml E	10 ml F
nach 2' Trommellauf	pH 3,1	pH 3,9	pH 3,6	pH 2,8	pH 2,7
" 5' "	pH 3,2	pH 4,0	pH 3,8	pH 2,9	pH 2,8
" 10' "	pH 3,3	pH 4,2	pH 4,1	pH 3,0	pH 2,9
" 15' "	pH 3,5	pH 4,3	pH 4,3	pH 3,1	pH 3,0
2. Zugabe Lösung	10 ml B	10 ml C	10 ml D	10 ml E	10 ml F
nach 2' Trommellauf	pH 2,9	pH 3,8	pH 3,5	pH 2,6	pH 2,6
1. Zugabe Zn-Pulver	1,6 g	1,6 g	1,6 g	1,6 g	1,6 g
nach 5' Trommellauf	pH 3,2	pH 4,1	pH 3,7	pH 2,9	pH 2,7
2. Zugabe Zn-Pulver	4 g	4 g	4 g	4 g	4 g
nach 5' Trommellauf	pH 3,4	pH 4,4	pH 3,9	pH 3,1	pH 2,8
3. Zugabe Zn-Pulver	6 g	6 g	6 g	6 g	6 g
nach 5' Trommellauf	pH 3,7	pH 4,6	pH 4,3	pH 3,4	pH 3,0
4. Zugabe Zn-Pulver	6 g	6 g	6 g	6 g	6 g
nach 5' Trommellauf	pH 4,4	pH 5,1	pH 5,3	pH 4,0	pH 3,1
Dicke des metallischen Überzuges	10,6 μ	9,6 μ	11,0 μ	11,0 μ	12,4 μ

Die bei den Versuchen 5 bis 9 erhaltenen metallischen Überzüge zeigten gute Hafteigenschaften, geringe Porosität und hohen Glanz. Eine Wasserstoffversprödung der plattierten Nägel wurde nicht festgestellt.

Die bei den Versuchen 5 bis 9 durchgeführte Vorreinigung kann bei geringer Verschmutzung der zu plattierenden Werkstücke gegebenenfalls entfallen. Diese Vorreinigung kann auch mittels besonderer Reinigungsbäder vorgenommen werden. Eine Verwendung der Lösungen B bis F zur Vorreinigung ist nicht erforderlich, aber vorteilhaft.

Die dem Plattierungsbad zuzuführende Menge der jeweiligen Lösungen A bis F richtet sich nach der zu plattierenden Gesamtoberfläche der zu plattierenden Werkstücke und der gewünschten Schichtdicke. Im allgemeinen werden 3 bis 8 ml, vorzugsweise etwa 5 ml, jeweils einer der Lösungen A bis F pro qm zu plattierender Oberfläche und pro μ der gewünschten Schichtdicke zugegeben. Die pro qm und pro μ Schichtdicke zuzugebende Zinkpulvermenge beträgt etwa 7 bis 12 g, vorzugsweise etwa 8 g, Zinkpulver pro qm und pro μ .

Vorzugsweise wird der Zusatz von Carbonsäuren zum Plattierungsbad so bemessen, daß deren Konzentration etwa 5 bis 50 g pro Liter, insbesondere etwa 10 bis 30 g pro Liter, beträgt, wobei vorzugsweise gleichzeitig Schwefelsäure in einer Menge zugegeben wird, daß ihre Konzentration im Plattierungsbad 0,1 bis 0,6 %, vorzugsweise 0,2 bis 0,4 %, beträgt. Zusätzlich kann

Salzsäure in einer Menge zugegeben werden, daß deren Konzentration im Plattierungsbad etwa 0,02 bis 0,2 %, vorzugsweise etwa 0,04 bis 0,08 %, beträgt.

Um die Korrosionsbeständigkeit der plattierten Werkstücke insbesondere hinsichtlich einer Kontaktkorrosion mit Magnesium zu verbessern, kann es erfindungsgemäß vorteilhaft sein, Werkstücke, die gemäß einem der vorbeschriebenen Versuche 1 bis 9 mit einem Zinküberzug versehen sind, insbesondere Werkstücke, die gemäß Versuch 4 nach Unterkupferung mit der Lösung III mit einem Zinküberzug versehen sind, zusätzlich mit einem Überzug aus Zinn und Aluminium zu versehen. Soll z.B. ein Zinn-Aluminium-Überzug von etwa 6 μ Dicke aufgebracht werden, so werden in das Plattierungsbad pro qm zu plattierender Oberfläche etwa 36 ml einer der Lösungen II oder B bis F gegeben, so daß sich der pH-Wert des Bades erfindungsgemäß etwa im Bereich größer 2,5 - 4,5 einstellt.

Anschließend wurde eine Mischung aus

24 g Aluminiumpulver und

24 g eines Reaktionsgemisches, bestehend aus

50 % Zinn-II-Sulfat

45 % Natriumtripolyphosphat

5 % Natriumhydrogenfluorid

in das Bad gegeben.

Die Trommel wurde dann 10 - 15 Minuten bei 15 U/min gedreht.

Dabei wurde ein Überzug aus Zinn und Aluminium von 6,2 μ aufplattiert.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Aufbringen metallischer Überzüge auf metallische Werkstücke durch mechanisch-chemisches Behandeln der Werkstücke in einem inerte Prallkörper enthaltenen Bad, indem die Werkstücke in das Bad getaucht werden und eine Relativbewegung zwischen Werkstücken und Prallkörpern bzw. Bad erzeugt wird, wobei das Bad durch Säurezugabe auf einen niedrigen pH-Wert eingestellt wird und dem Bad gegebenenfalls zur Reinigung der Werkstücke waschaktive Substanzen und/oder Tenside sowie nach dem Reinigen ein Promotor und das den Überzug bildende Metall beigegeben werden, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß spätestens vor und/oder während der Zugabe des den Überzug bildenden Metalls eine Säurezugabe unter Verwendung mindestens einer wasserlöslichen organischen Carbonsäure oder unter Verwendung einer Kombination aus mindestens einer wasserlöslichen organischen Carbonsäure und/oder deren Salze mit mindestens einer Mineralsäure in einer solchen Menge erfolgt, daß der pH-Wert des Bades zu Beginn der Metallaufbringung etwa im Bereich größer 2,5 - 4,5 und an ihrem Ende etwa im Bereich von 3 - 7 liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß die Säurezugabe unter Verwendung mindestens einer wasserlöslichen organischen Fettsäure der allgemeinen Formel $C_nCH_{2n+1}COOH$ erfolgt, wobei n eine ganze Zahl, vorzugsweise von 0 bis 5, insbesondere von 0 bis 2, ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Säurezugabe unter Verwendung mindestens einer wasserlöslichen Carbonsäure und/oder Hydroxycarbonsäure mit einer oder mehreren Carboxylgruppen, die an Alkyl- oder Cycloalkylresten oder an aromatischen Resten gebunden sind, ausgenommen organische Fettsäuren, erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch die Verwendung mindestens einer aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäure, insbesondere Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin- und/oder Maleinsäure, und/oder mindestens einer Hydroxycarbonsäure, insbesondere Glykol-, Milch-, Tartron-, Apfel-, Wein-, Glucar- (D-Zucker-), Glucon- und/oder Citronensäure und/oder deren Salze, vorzugsweise in Kombination mit mindestens einer Mineralsäure, insbesondere Schwefelsäure.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Säurezugabe unter Verwendung einer solchen Menge von Glutarsäure oder von einer Mischung aus Glutarsäure und mindestens einer weiteren Carbonsäure oder Hydroxycarbonsäure, insbesondere Citronensäure, sowie von mindestens einer Mineralsäure, insbesondere Schwefelsäure, erfolgt, daß der pH-Wert des Bades zu Beginn der Metallaufbringung bei etwa 3,5 oder höher und an ihrem Ende bei etwa 5 oder höher liegt.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe des Promotors zusammen mit der Säurezugabe vorzugsweise in Form einer die Säuren und den Promotor enthaltenen Lösung erfolgt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß dem Bad zusätzlich Sulfaminsäure und/oder Puffersubstanzen und/oder Phosphate beigegeben werden.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Überzugsmaterial Zink, Zinn, Kadmium, Blei, Silber, Gold, Aluminium und/oder Kupfer, vorzugsweise in Form von Metallpulver, beigegeben werden.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß nach Aufbringung einer Unterkupferung und/oder mindestens eines Zinküberzuges mindestens ein Überzug aus Zinn und Aluminium aufgebracht wird.
10. Metallischer Überzug, insbesondere korrosionsbeständiger metallischer Überzug, auf Werkstücken, insbesondere Nägeln, Schrauben oder dgl., hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.