



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 328 128 B2**

12

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift:
20.09.95

Int. Cl.⁶: **C25D 5/10, C25D 3/02**

Anmeldenummer: **89102319.4**

Anmeldetag: **10.02.89**

Verfahren zur Haftvermittlung zwischen Metallwerkstoffen und galvanischen Aluminiumschichten und hierbei eingesetzte nichtwässrige Elektrolyte.

Priorität: **12.02.88 DE 3804303**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.08.89 Patentblatt 89/33

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
08.04.92 Patentblatt 92/15

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Entscheidung über den Einspruch:
20.09.95 Patentblatt 95/38

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

Entgegenhaltungen:
DE-A- 2 012 846
DE-A- 2 453 830
DE-A- 3 112 834
DE-A- 3 112 919

Ullman's Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 22, S. 323-337, 1982, Weinheim, DE

Patentinhaber: **Studiengesellschaft Kohle mbH**
Kaiser-Wilhelm-Platz 1
D-45470 Mülheim (DE)

Erfinder: **Lehmkuhl, Herbert, Prof. Dr.**
Kaiser-Wilhelm-Platz 1
D-4330 Mülheim/Ruhr (DE)
Erfinder: **Mehler, Klaus-Dieter**
Kaiser-Wilhelm-Platz 1
D-4330 Mülheim/Ruhr (DE)

Vertreter: **von Kreisler, Alek, Dipl.-Chem. et al**
Patentanwälte
von Kreisler-Selting-Werner
Postfach 10 22 41
D-50462 Köln (DE)

EP 0 328 128 B2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Metallbeschichtung von Metallwerkstoffen, insbesondere von niedriglegierten, hochfesten Stählen.

5 Die Erfindung betrifft außerdem die im Rahmen des obigen Verfahrens eingesetzten nichtwäßrigen Elektrolyte.

Bestimmte Metalle, wie beispielsweise Kupfer, können nach entsprechenden mechanischen und/oder chemischen Vorbehandlungen zur Entfernung von Fett- und/oder Oxidschichten von der Oberfläche der Werkstücke direkt mit Aluminium haftfest galvanisch beschichtet werden. Auf anderen Metallen, wie
10 beispielsweise Eisenwerkstoffen und insbesondere Spezialstählen, können im allgemeinen auf gleiche Weise keine haftfesten Schichten von Galvanoaluminium erhalten werden.

Daher wurden verschiedene Verfahren zur Vorbereitung von Werkstücken aus elektrisch leitfähigen Materialien, insbesondere Metallen für eine haftfeste galvanische Beschichtung mit Aluminium, vorgeschlagen.

15 Die DE-PS 22 60 191 (Siemens AG, Priorität: 08.12.1972) beschreibt ein solches Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß zumindest der letzte, der Formgebung der Werkstücke dienende Verfahrensschritt unter aprotischem wasser- und sauerstoff-freiem Schutzmedium durchgeführt wird. In den Beispielen wird als letzter der Formgebung dienender Verfahrensschritt Fräsen, Sägen oder Schmirgeln genannt.

20 In der DE-OS 31 12 919 (Siemens AG, Priorität: 31.03.1981) wird vorgeschlagen, zur Haftvermittlung auf Eisenwerkstücken galvanisch aus wäßrigen Lösungen dünne Schichten aus Kobalt oder Kobaltlegierungen aufzubringen. Zur Haftvermittlung mit dem anschließend galvanisch aufzubringenden Aluminium sollen Schichtdicken von maximal 1 µm ausreichen.

Bereits früher (H. Lehmkuhl, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1954) wurde empfohlen, galvanisch aus wäßrigen Elektrolyten abgeschiedene Kupferschichten zur Haftvermittlung zwischen Eisenwerkstücken und galvanisch erzeugten Aluminiumschichten zu verwenden.

Entscheidender Nachteil der beiden zuletzt genannten Verfahrensweisen ist, daß bei der galvanischen Abscheidung der als Haftvermittler dienenden Metalle aus wäßrigen Lösungen eine Mitabscheidung von Wasserstoff nicht zu vermeiden ist. Niedriglegierte hochfeste Stähle, wie beispielsweise in Tabelle 1 angegeben, sind jedoch sehr versprödungsempfindlich gegenüber Wasserstoff. Wäßrige Elektrolytlösungen sind daher zur Beschichtung solcher Stähle ungeeignet.

Aus der DE-A-2012846 sind nicht wäßrige, DMSO enthaltende Lösungen von Metallsalzen zum Elektroplattieren ohne Wasserstoffbrüchigkeit bekannt.

Die Erfindung betrifft folglich Verfahren zur Metallbeschichtung von Metallwerkstoffen, insbesondere niedriglegierten hochfesten Stählen, wobei aus nichtwäßrigen Elektrolyten wasserfreier Metallverbindungen galvanisch Haftvermittlungsschichten aus Eisen, Eisen und Nickel, Nickel, Cobalt, Kupfer oder Legierungen der vorstehend genannten Metalle oder Zinn-Nickel-Legierungen auf diese Metallwerkstoffe abgeschieden und darauf dann anschließend in an sich bekannter Weise galvanisch Aluminium abgeschieden wird.

Bei Verwendung dieser Metalle als Zwischenschichten für eine anschließende Aluminierung auf galvanischem Weg ist im allgemeinen eine Schichtdicke von 1 bis 4 µm ausreichend, um Haftung zwischen Werkstoff, Zwischenschicht und Galvanoaluminiumschicht zu gewährleisten.

Als Elektrolyte werden, um die Abscheidung von Wasserstoff und die damit verbundene Gefahr der Versprödung der Werkstoffe zu vermeiden, Lösungen wasserfreier Metallsalze des Fe, Co, Ni, Cu oder Sn, insbesondere deren wasserfreie Halogenide und/oder die Komplexverbindungen dieser Metallhalogenide mit
45 Ethern, wie beispielsweise Tetrahydrofuran, oder mit Alkoholen, wie beispielsweise Ethanol, in wasserfreien Alkylhalbthern eines C₂-C₃-Alkylenglykols der Formel



55 in der

R für C₁ bis C₆ und Phenyl, und

R¹ für H oder Methyl steht,

oder Mischungen dieser Lösungen unter Zusatz wasserfreier Leitsalze, insbesondere Lithiumchlorid, Lithi-

umbromid oder entsprechende Tetraorganylammoniumhalogenide verwendet.

Weiter werden als lösliche Anoden zweckmäßig solche aus dem betreffenden Metall oder bei der Abscheidung von Legierungen solche aus den abzuscheidenden Metallen oder entsprechende Legierungsanoden eingesetzt.

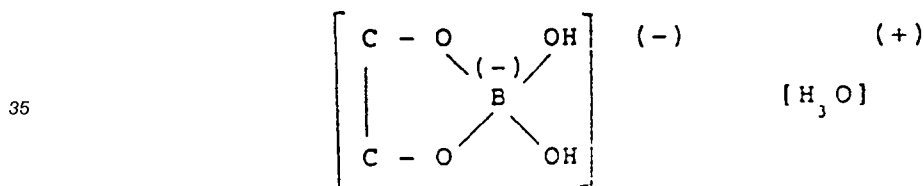
5 Bei Fe-, Co-, Ni- und Sn-Verbindungen werden zweckmäßig die Metall(II)-Verbindungen eingesetzt, bei der Abscheidung von Cu geht man im allgemeinen von Cu(I)-Verbindungen aus.

Die Verwendung von 2-Ethoxyethanol als Lösungsmittel von Elektrolyten zur Abscheidung von Cu, Ni, Co ist von A.L. Chaney, C.A. Mann, J. Phys. Chem 35 (1931) 2289 beschrieben worden. Im Gegensatz zum erfindungsgemäßen Verfahren wurden jedoch nur die Wasser enthaltenen Verbindungen $(\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, $(\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ und $(\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ beschrieben. Die Art der Metallabscheidung wird von den Autoren beim Cu als gut, beim Ni als weniger gut, weil spröde, und beim Co auch als weniger gut, weil schwarz, schwammig beschrieben. Ob diese Schichten als Haftvermittlungsschichten für Galvanoaluminium geeignet sind, ist nicht bekannt. Dies muß jedoch, insbesondere wegen der Eigenschaften der Ni- oder Co-Schichten, wie Sprödigkeit oder schwammiger Charakter, bezweifelt werden. Auf jeden Fall bleibt bei den durch die

15 Metallsalze eingebrachten Wasseranteilen die Mitabscheidung von Wasserstoff unvermeidbar und damit verbunden die Gefahr der Versprödung der Werkstoffe durch Wasserstoff erhalten.

Die von A.J. Dill (Plating 1972, 59 (11), 1048-1052, Galvano-Organ 1974, 43, 151-156) beschriebene Abscheidung von Nickel aus Lösungen von $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Ethylenglykol (1,2-Ethandiol) geht ebenfalls von einem wasserhaltigen Metallsalz aus. Die Mitabscheidung von Wasserstoff kann daher nicht vermieden werden. Ähnliches gilt für die von A.A. Sarabi, V.B. Singh, Indian J. of Technology 25 (1987) 119 untersuchte Nickelabscheidung aus 0.2 M Lösungen von NiCl_2 nicht definierten Wassergehaltes oder $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 1,2-Ethandiol oder 2-Methoxyethanol unter Zusatz von Borsäure (0.2 M). In 2-Methoxyethanol- NiCl_2 - H_3BO_3 -x H_2O -Elektrolyten sind die Nickelabscheidungen gleichmäßig, grauglänzend und haftend bei Stromdichten von 0.1-0.3 A/dm², bei höheren Stromdichten zeigen sie eine Tendenz sich abzuschälen. Da die kathodischen Stromausbeuten nur 90-98 % betragen, muß angenommen werden, daß Wasserstoff mit abgeschieden wird. Hierzu ist allgemein bekannt (F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1967, S. 245), daß Borsäure mit Alkoholen sehr leicht unter Abspaltung von Wasser Borsäureester bildet. Mit 1,2-Alkandiol, wie 1,2-Ethandiol, entstehen stark saure Chelatkomplexe vom Typ

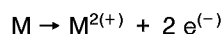
30



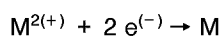
40 Beide Effekte verstärken die Gefahr der Wasserstoffabspaltung.

Diese Gefahr besteht beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht, da hier die wasserfreien Salze eingesetzt werden und das Lösungsmittel ebenfalls wasserfrei und ohne Zusatz von Säuren, insbesondere Borsäure, verwendet wird. Die anodischen und kathodischen Stromausbeuten sind bezogen auf aufgelöstes bzw. abgeschiedenes Metall quantitativ. Wasserstoff wird nicht abgeschieden. 1 Faraday, d.s. 26.8 Ampere-

45 stunden, lösen anodisch 55.85/2 g Eisen, 58.94/2 g Kobalt oder 58.71/2 g Nickel entsprechend dem elektrolytischen Vorgang

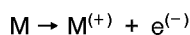


50 auf und scheiden kathodisch die gleichen Metallmengen entsprechend

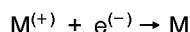


ab. Bei CuCl enthaltenden Elektrolytlösungen werden pro 1 Faraday 63.54 g Cu entsprechend

55



aufgelöst und die gleiche Metallmenge entsprechend



- 5 kathodisch abgeschieden. Als wasserfreie Metallsalze werden bevorzugt die wasserfreien Metalldichloride oder -dibromide bei Fe, Co und Ni bzw. Kupfer(I)chlorid oder -bromid oder deren Additionsverbindungen mit Alkoholen, wie beispielsweise Methanol oder Ethanol, oder mit Ethern, wie z.B. Diethylether, THF oder Dimethoxyethan, verwendet.

- 10 Als Lösungsmittel werden Alkylhalbether eines Alkylenglykols wie 1-Alkoxy-2-hydroxyethan oder 1-Alkoxy-2-hydroxypropan, insbesondere die leicht und preiswert zugänglichen Halbether des 1,2-Ethandials $ROCH_2CH_2OH$, bevorzugt solche mit $R =$ Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl oder solche des 1,2-Propandials, insbesondere $CH_3CH(OH)CH_2OCH_3$, eingesetzt.

- 15 Als Metallsalzkonzentration in diesen Lösungsmitteln werden 0,02 bis 0,1 M, bevorzugt 0,044 bis 0,05 M Lösungen empfohlen. Die Konzentrationen an Leitsalz, insbesondere Lithiumbromid, sollten von etwa gleicher bis doppelter Größenordnung sein.

Die Elektrolysetemperaturen liegen zwischen Raumtemperatur und ca. 120 °C bevorzugt werden Temperaturen zwischen 50 und 80 °C. Gute, gleichmäßige und glänzende Metallschichten aus Fe, Co, Ni oder Cu lassen sich mit Stromdichten zwischen 0,2 und 1,5 A/dm² erreichen, bevorzugt werden 0,5 bis 1,0 A/dm², siehe Tabelle 1.

- 20 Bei Legierungsabscheidungen werden erfindungsgemäß im allgemeinen Mischungen aus Lösungen der Metallsalze der Legierungsbestandteile eingesetzt. Als Anoden können dann entweder solche aus entsprechenden Legierungen oder mehrere Elektroden aus den Metallen der einzelnen Legierungsbestandteile verwendet werden. Bei Vorhandensein eines größeren Elektrolytvorrats ist es möglich, nur mit der Anode aus einem der Legierungsbestandteile zu arbeiten. Die Konzentration des anderen Legierungsbestandteils muß dann in der Lösung durch Zugabe des entsprechenden Salzes von Zeit zu Zeit aufgefrischt werden.
- 25 Wenn die Abscheidungstendenzen der Einzelmetalle sehr verschieden sind, lassen sich bei Verwendung von Legierungsanoden auch Elektrolyte verwenden, die nur das Salz des sich schwerer abscheidenden Metalls enthalten.

- 30 Die Zusammensetzung der abzuscheidenden Legierung kann in weiten Bereichen variiert werden (siehe Tabelle 2) und zwar

1. durch Veränderung des Verhältnisses der Metallsalze im Elektrolyten zueinander und/oder
 2. durch Verwendung von mehreren Anoden unterschiedlicher wirksamer Fläche aus den Metallen der einzelnen Legierungsbestandteile und/oder
 3. bei Einsatz mehrerer Anoden aus den Metallen der Legierungsbestandteile durch unterschiedliche
- 35 Stromkreise zwischen der Kathode und den einzelnen Anoden.

- Um eine Luftoxidation der Metallsalzlösungen und/oder der galvanisch abgeschiedenen Metallschichten zu vermeiden, werden die Elektrolysen in geschlossenen Gefäßen in einer Inertgasatmosphäre von z.B. Argon und/oder Lachgas und/oder Stickstoff ausgeführt. Nach Beendigung der Zwischenbeschichtung werden die Werkstücke zunächst mit dem Lösungsmittel des Elektrolyten gewaschen. Nach Abtropfen des
- 40 Lösungsmittels und Trocknen im Inertgasstrom oder im Vakuum werden die Werkstücke mit trockenem Toluol gewaschen und dann über eine Inertgasschleuse in das Aluminierbad überführt. Besonderer Vorteil einer solchen Verfahrensweise ist, daß auf der Metalloberfläche keine neue Oxid- oder Wasserschicht gebildet werden kann. Weiter entfallen nachträgliche aufwendige Trocknungsverfahren vor Eintritt in das Aluminierbad, wie beispielsweise die Behandlung mit Netzmittel enthaltenden Fluorkohlenwasserstoffen.

- 45 Die Erfindung wird anhand der in den folgenden beiden Tabellen beschriebenen Ausführungsbeispiele erläutert.

Beispiel 1

- 50 Als Elektrolysezelle dient ein zylindrisches Glasgefäß mit oben plan geschliffenem Rand, das mit einem Deckel aus isolierendem Material fest verschlossen werden kann. Am Deckel ist zwischen zwei Anodenplatten aus dem elektrochemisch aufzulösenden Metall, z.B. Nickel, eine Kathode aus dem zu beschichtenden Werkstoff, z.B. WL-1.6359 aufgehängt. Die Befestigungen der Elektroden dienen gleichzeitig als Stromzuführung. Die trockene Zelle wird mit Inertgas gefüllt, z.B. Argon oder Stickstoff. Zur Beschichtung der
- 55 Kathode mit Nickel wird als Elektrolyt eine Lösung von 0,05 mol $NiCl_2 \cdot 0,63$ THF und 0,05 mol LiBr in 1 Liter $CH_3OCH_2CH_2OH$ eingesetzt. Es wird bei 60 °C mit einer Kathodenstromdichte von 0,5 A/dm² bei ca. 3-4 Volt und guter Durchmischung des Elektrolyten solange elektrolysiert, bis sich eine 1 µ dicke Nickelschicht auf der Kathode abgeschieden hat. Bezogen auf die Strommenge sind die anodischen und

kathodischen Stromausbeuten quantitativ.

In analoger Weise wurden andere, in Tabelle 1 aufgeführte Metallabscheidungen mit den in Tabelle 1 angegebenen Elektrolyten ausgeführt.

Tabelle 1

Haftvermittlung von Galvanoaluminium auf Eisenwerkstoffen durch Zwischenschichten aus Ni oder Fe und Ni bzw. Fe-Ni-Legierung (Die Qualität der Haftvermittlung zwischen Werkstoff und Galvanoaluminium-Schicht war in allen Fällen sehr gut, geprüft mit Tape-Test,

Werkstoff ^{a)} Bezeichnung	Zusammensetzung [%] ^{c)}	Haftvermittlung durch	Elektrolyt ^{b)}
WL-1.6359	0.05-0.15 Al; 7.0-8.5 Co; 4.6-5.2 Mo; 17-19 Ni; 0.3-0.6 Ti	1 µm Ni	A
WL-1.6358	0.03 C; 5.3 Mo; 18.5 Ni; 9.0 Co; 0.6 Ti; 0.1 Al	1 µm Ni oder 3 µm Sn-Ni- Legierung (4:1)	A Z
WL-1.7734	0.12-0.18 C; 0.8-1.1 Mn; 1.25-1.5 Cr; 0.8-1.0 Mo; 0.2-0.3 V; 0-0.2 Si	1.5 µm Fe 3 µm Ni	B A
VL-1.7102	0.52-0.56 C; 1.4-1.7 Si; 0.6-0.8 Mn; 0.03 P; 0.05 S; 0.4-0.6 Cr	5 µm Fe 3 µm Ni	B A
WL-1.1248	0.7-0.8 C; 0.15-0.35 Si; 0.035 P; 0.035 S; 0.6-0.8 Mn	5 µm Fe 3 µm Ni oder 3-4 µm Fe-Ni- Legierung (1:1)	B A C
WL-1.7176	0.52-0.59 C; 0.15-0.4 Si; 0.7-1.0 Mn; 0.035 P; 0.035 S; 0.6-0.9 Cr	3 µm Fe 4 µm Ni oder 3 µm Fe-Ni- Legierung (1:1)	B A C
WL-1.8159	0.47-0.55 C; 0.4 Si; 0.7-1.1 Mn; 0.035 P; 0.03 S; 0.9-1.2 Cr; 0.1-0.2 V	3 µm Ni-Cu- Legierung (1:1-1:2)	D

^{a)} Als Kathode verwendet. Anode bestand aus dem jeweiligen Beschichtungsmetall. Die Elektrolysetemperatur betrug 60 °C, die kathodische Stromdichte 0.3-0.6 A/dm².

^{b)} A: 0.05 M NiCl₂ · 0.63 THF, 0.05 M LiBr in CH₃OCH₂CH₂OH;
B: 0.05 M FeCl₂ · 1.25 THF, 0.05 M LiBr in CH₃OCH₂CH₂OH;
C: 0.04 M NiCl₂ · 0.63 THF, 0.01 M FeCl₂ · 1.25 THF, 0.05 M LiBr
in CH₃OCH₂CH₂OH;
D: siehe Versuch 8, Tabelle 2;
E: siehe Versuch 7, Tabelle 2

^{c)} Rest ist Fe

Die Klassifizierung der Werkstoffe entspricht dem "Werkstoffleistungsblatt, Handbuch der deutschen Luftfahrt" (WL) (siehe z.B. "Edelstähle und Sonderwerkstoffe für die Luft- und Raumfahrt", Krupp Stahl AG, Broschüre No.: 4400 (Dezember 1982)).

Beispiel 2

Dieses Beispiel beschreibt den in Tabelle 2 aufgeführten Versuch 1 detailliert. Eine 0.05 molare (M) Lösung von LiBr in CH₃OCH₂CH₂OH, die außerdem noch 0.029 M an NiCl₂ und 0.015 M an FeCl₂ ist, wird bei 65 °C in einer Inertgasatmosphäre mit einer Stromdichte von 0.5 A/dm² elektrolysiert. Als Anoden werden Nickel- und Eisenblech verwendet; das Flächenverhältnis beider Metallanoden ist 1.0 : 0.5. Als Kathode wird ein Werkstück aus WL-1.7176 eingesetzt. Man elektrolysiert solange, bis sich auf der Kathode

eine ca. 3 μ dicke Legierungsschicht abgeschieden hat. Die Legierung besteht zu 75 % aus Fe und zu 25 % aus Ni. Die Versuche 2-9 wurden analog mit den in Tabelle 2 angegebenen Elektrolyten und Anoden durchgeführt.

Nach der Zwischenbeschichtung entsprechend den Beispielen 1 und 2 und den in Tabelle 1 und 2 zusammengefaßten Versuchen werden die Werkstücke mit dem Lösungsmittel des Elektrolyten gewaschen und im Inertgasstrom getrocknet. Dann wäscht man die Werkstücke mit trockenem Toluol und überführt sie über eine Inertgasschleuse in das Aluminierbad.

Um ein quantitatives Maß für die Haftfestigkeit galvanisch erzeugter Schichten auf Werkstoffen zu erhalten, bedient man sich Verfahren zur Messung der Kraft, die benötigt wird, um den Niederschlag von der Unterlage abzureißen. Der "Tape-Test" ist eine quantitativ vergleichende Methode, die Bewertungen der Haftung auf einfache Weise ermöglicht. Dazu wird zunächst ein Klebestreifen fest auf die Galvanoschicht gepreßt und dann rasch abgerissen. Bei schlechter oder mäßiger Haftung löst sich dabei die Galvanoschicht zusammen mit dem Klebestreifen von der Werkstoffunterlage. Bei guter Haftung werden nur kleine Bezirke der Galvanoschicht abgelöst und bei sehr guter Haftung bleibt die Bindung der Galvanoschicht an die Unterlage vollständig erhalten.

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2

Legierungsabscheidungen zur
Haftvermittlung von Galvanoaluminium

Vers.Nr.	Metallsalz Konzentration ^{a)} [Molarität]	Anode (Flächenver- hältnis)	Strom- dichte _g [A/dm ²]	Zusammensetzung der Legierungsschicht
A) mehrere Anoden mit unterschiedlichen Flächen aus verschiedenen Metallen				
1	0.029 NiCl ₂ 0.015 FeCl ₂	Ni: Fe (1:0.5)	0.5	75% Fe, 25% Ni
2	0.037 NiCl ₂ 0.009 FeCl ₂	Ni:Fe (1:0.21)	0.5	55% Fe, 45% Ni
3	0.037 NiCl ₂ ^{b)} 0.009 FeCl ₂	Ni:Fe (1:0.21)	0.5	55% Fe, 45% Ni
4	0.043 NiCl ₂ 0.005 FeCl ₂	Ni:Fe (1:0.13)	0.5	30% Fe, 70% Ni
5	0.032 NiCl ₂ 0.018 CoCl ₂	Ni:Co (1:0.58)	0.5	47% Co, 53% Ni
6	0.028 NiCl ₂ 0.005 FeCl ₂ 0.015 CoCl ₂	Ni:Co:Fe (1:0.5:0.7)	0.5	36% Fe, 25% Co, 39% Ni
7	0.034 NiCl ₂ 0.016 SnCl ₂	Ni:Sn (1:0.78)	0.5	80% Sn, 20% Ni
B) Legierungsanode				
8	0.05 NiCl ₂	Ni/Cu ^{c)} <24:76>	0.5	54% Cu, 46 % Ni
9	0.038 NiCl ₂ 0.013 FeCl ₂	Ni/Cu <24:76>	0.5	29% Fe, 58% Cu, 13% Ni
a) Lösungsmittel: CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH, Leitsalz LiBr : 0.05 M; Elektrolysetemperatur 60 °C				
b) Ähnliche Ergebnisse werden in CH ₃ CH(OH)CH ₂ OCH ₃ erhalten:				
0.04 M NiCl ₂ -0.01 M FeCl ₂ ; Anodenverhältnis: Ni:Fe = 1:0.24;				
60 °C. Gleiches gilt für C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ OH : 0.04 M NiCl ₂ - 0.01 M				
FeCl ₂ ; Anodenverhältnis: Ni:Fe = 1:0.24; 70 °C,				
Legierungszusammensetzung: 55 % Ni, 45 % Fe.				

Patentansprüche

1. Verfahren zur Metallbeschichtung von Metallwerkstoffen, insbesondere niedriglegierten hochfesten Stählen, wobei aus nichtwässrigen Elektrolyten wasserfreier Metallverbindungen galvanisch Haftvermittlungsschichten aus Eisen, Eisen und Nickel, Nickel, Cobalt, Kupfer oder Legierungen der vorstehend genannten Metalle oder Zinn-Nickel-Legierungen auf diese Metallwerkstoffe abgeschieden und darauf

dann anschließend in an sich bekannter Weise galvanisch Aluminium abgeschieden wird, wobei als wasserfreie Verbindungen Metallsalze des Eisens, Cobalts, Nickels, Kupfers oder Zinns, insbesondere deren wasserfreie Chloride und/oder deren wasserfreie Bromide und/oder die Komplexverbindungen der Metallchloride und/oder Metallbromide mit Ethern oder mit Alkoholen, in wasserfreien Alkylhal-

5



10

in der

15

R für C₁ bis C₆ und Phenyl, und

R¹ für H oder Methyl steht,

oder Mischungen dieser Lösungen unter Zusatz wasserfreier Leitsalze, insbesondere Lithiumchlorid, Lithiumbromid oder entsprechende Tetraorganylammoniumhalogenide verwendet werden.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserfreie Metallverbindungen Metall(II)-Verbindungen des Eisens, Cobalts, Nickels oder Zinns oder Metall(I)-Verbindungen des Kupfers verwendet.

25

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Anode eine Metallanode verwendet, die die gleiche Legierungszusammensetzung aufweist wie die Metallkationen der Metallsalze des Elektrolyten.

30

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserfreie Lösungsmittel einen C₁ bis C₄-Alkylhalbether, vorzugsweise einen C₁ bis C₃-Alkylhalbether eines Alkylenglykols, nämlich des 1,2-Ethylendiols oder des 1,2-Propandiols verwendet.

35

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Lösemittel des wasserfreien Elektrolyten die Metallsalze in Konzentrationen von 0,02 bis 0,1 M, vorzugsweise 0,044 bis 0,05 M und das Leitsalz, insbesondere Lithiumbromid, in etwa äquimolaren bis etwa doppelt äquimolaren Konzentrationen, bezogen auf diese Metallsalze, vorliegen.

40

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlungsschichten bei Stromdichten von 0,2 bis 1,5 A/dm², vorzugsweise 0,5 bis 1,0 A/dm², und Elektrolysetemperaturen zwischen Raumtemperatur (20 °C) und ca. 120 °C, bevorzugt 50 °C bis 80 °C, durchgeführt werden.

45

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die galvanische Metallabscheidung unter einer Inertgasatmosphäre durchführt.

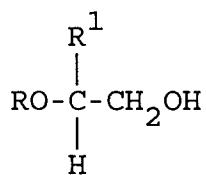
8. Nichtwäßrige Elektrolyte, die die in den Ansprüchen 1, 2, 4 und 5 angegebenen Zusammensetzungen aufweisen, zur Metallbeschichtung von Metallwerkstoffen, insbesondere niedriglegierten hochfesten Stählen und zur Haftvermittlung zwischen diesen Metallwerkstoffen und galvanischen Aluminiumschichten.

Claims

50

1. A process for metal-plating of metallic materials, and more specifically low-alloy high-strength steels, wherein adhesion-bonding layers of iron, iron and nickel, nickel, cobalt, copper or alloys of said metals or tin-nickel alloys are electrodeposited on said metallic materials from non-aqueous electrolytes of anhydrous metal compounds, and then aluminium is electrodeposited thereon in a per se known manner, wherein, as the anhydrous compounds, there are employed metal salts of iron, cobalt, nickel, copper or tin, and more specifically of the anhydrous chlorides thereof and/or anhydrous bromides thereof and/or the complex compounds of the metal chlorides and/or metal bromides with ethers or with alcohols in water-free alkyl semi-ethers of a C₂- to C₃-alkylene glycol of the formula

55



5

wherein

10

R represents C₁- to C₆-alkyl and phenyl, and

R¹ represents a hydrogen atom or a methyl group,

or mixtures of these solutions with the addition of anhydrous supporting electrolytes, and more specifically lithium chloride, lithium bromide or respective tetraorganylammonium halides.

15

2. The process according to claim 1, characterized in that as the anhydrous metal compounds there are employed metal(II) compounds of iron, cobalt, nickel or tin or metal(I) compounds of copper.

3. The process according to claims 1 or 2, characterized in that as the anode a metal anode is used which has the same alloy composition as the metal cations of the metal salts of the electrolyte.

20

4. The process according to claims 1 to 3, characterized in that as the anhydrous solvent there is used a C₁- to C₄-alkyl semi-ether, and preferably a C₁- to C₃-alkyl semi-ether, of an alkylene glycol, namely of 1,2-ethylene diol or of 1,2-propanediol.

25

5. The process according to claims 1 to 4, characterized in that in the solvent of the water-free electrolyte the metal salts are present in concentrations of from 0.02 to 0.1M, and preferably of from 0.044 to 0.05M, and the supporting electrolyte, more particularly the lithium bromide, is present in an equimolar to twice the equimolar concentration relative to said metal salts.

30

6. The process according to claims 1 to 5, characterized in that the bonding layers are electrodeposited at current densities at from 0.2 to 1.5 A/dm², and preferably at from 0.5 to 1.0 A/dm², at electrolysis temperatures between room temperature (20 °C) and about 120 °C, and preferably between 50 °C and 80 °C.

35

7. The process according to claims 1 to 6, characterized in that the electrodeposition is effected in an inert gas atmosphere.

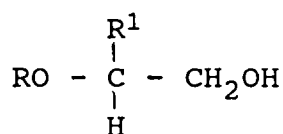
8. Non-aqueous electrolytes having the compositions as set forth in claims 1, 2, 4 and 5 for metal-plating of metallic materials, and more specifically low-alloy high-strength steels, and for adhesion-bonding

40

Revendications

1. Procédé de revêtement métallique de matériaux métalliques, notamment des aciers faiblement alliés à haute résistance, dans lequel des couches d'adhérence de fer, de fer et de nickel, de nickel, de cobalt, de cuivre ou d'alliages des métaux précités ou d'alliages de nickel et d'étain sont déposées galvaniquement sur ces matériaux métalliques à partir d'électrolytes non aqueux de composés métalliques anhydres, puis de l'aluminium est alors déposé galvaniquement selon une manière connue en soi sur celles-ci, et dans lequel les composés anhydres utilisés sont des sels métalliques du fer, du cobalt, du nickel, du cuivre ou de l'étain, notamment leurs chlorures anhydres et/ou leurs bromures anhydres et/ou des composés complexes des chlorures métalliques et/ou bromures métalliques avec des éthers ou des alcools, dans des mono-éthers d'alkyle anhydres d'un alkylène glycol en C₂ à C₃ selon la formule

55



5

dans laquelle

R est C₁ à C₆ et le phényle, et

10

R¹ est H ou le méthyle

ou des mélanges de ces solutions avec addition de sels conducteurs anhydres, notamment du chlorure de lithium, du bromure de lithium ou des halogénures de tétraorganylammonium correspondants.

15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise comme composés métalliques anhydres des composés métalliques (II) du fer, du cobalt, du nickel ou de l'étain ou des composés métalliques (I) du cuivre.

20 3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise comme anode une anode métallique ayant la même composition d'alliage que les cations des sels métalliques de l'électrolyte.

4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le solvant anhydre utilisé est un semi-éther C₁ à C₄, de préférence un semi-éther d'alkyle C₁ à C₃ d'un alkylène glycol, à savoir de l'éthane-diol-1,2 ou du propane-diol,1,2.

25 5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les sels métalliques contenus dans le solvant de l'électrolyte non aqueux se trouvent dans des concentrations de 0,02 à 0,1 M, de préférence 0,044 à 0,05 M et le sel conducteur, notamment du bromure de lithium, dans des concentrations à peu près équimolaires à équimolaires doubles, rapporté à ces sels métalliques.

30 6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les couches d'adhérence sont réalisées avec des intensités de courant de 0,2 à 1,5 A/dm², de préférence 0,5 à 1,0 A/dm², et à des températures d'électrolyse situées entre la température ambiante (20 °C) et 120 °C environ, de préférence de 50 °C à 80 °C.

35 7. Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le dépôt métallique galvanique est effectué sous une atmosphère à gaz inerte.

40 8. Electrolytes non aqueux ayant les compositions indiquées dans les revendications 1, 2, 4 et 5, pour le revêtement métallique de matériaux métalliques, notamment des aciers faiblement alliés à haute résistance et pour l'adhérence entre ces matériaux métalliques et les couches d'aluminium galvaniques.

45

50

55