

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 505 886 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92104529.0**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C25D 3/44, C25D 5/18**

22 Anmeldetag: **16.03.92**

30 Priorität: **28.03.91 DE 4110334**

71 Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT**  
**Wittelsbacherplatz 2**  
**W-8000 München 2(DE)**

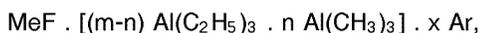
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**30.09.92 Patentblatt 92/40**

72 Erfinder: **Birkle, Siegfried, Dr.**  
**Veit-Stoss-Strasse 46**  
**W-8552 Höchstadt/Aisch(DE)**  
Erfinder: **Stöger, Klaus, Dipl.-Ing. (FH)**  
**Benekestrasse 40**  
**W-8500 Nürnberg(DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE**

54 **Erzeugung dekorativer Aluminiumbeschichtungen.**

57 Bei einem Verfahren zur Erzeugung dekorativer Aluminiumbeschichtungen durch galvanische Abscheidung von Aluminium aus einem metallorganischen Elektrolyt wird ein Elektrolyt folgender Zusammensetzung verwendet:



wobei folgendes gilt:

Me = Na, K, Rb, Cs oder NR<sub>4</sub> (mit R = CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>),

m = 1,3 bis 2,4 und n = 0,1 bis 1,1 (mit m > 2n),

Ar = aromatischer Kohlenwasserstoff,

x = 1 bis 10,

und die Aluminiumabscheidung wird mit einem bipolaren Rechteck-Impulsstrom bei einer Frequenz zwischen 80 und 150 Hz durchgeführt, wobei das kathodische/anodische Taktverhältnis 3:1 bis 8:1 beträgt.

**EP 0 505 886 A1**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung dekorativer Aluminiumbeschichtungen durch galvanische Abscheidung von Aluminium aus einem metallorganischen Elektrolyt.

Zur galvanischen Abscheidung von Aluminium können metallorganische Elektrolyte verwendet werden, d.h. aluminiumorganische Komplexverbindungen. Es wurde zwar eine Vielzahl von Verbindungen beschrieben, die für das galvanische Aluminieren in Frage kommen, beispielsweise Onium- und Alkalikomplexverbindungen, in der Praxis wurde lange Zeit aber ausschließlich das als optimal beschriebene Komplexsalz  $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  eingesetzt. 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 nämlich lediglich vergleichbar mit derjenigen von wäßrigen Chrombädern.

Aufgrund der geringen Streufähigkeit beim galvanischen Aluminieren konnten stark profilierte Teile als Gestellware, dort wo die Geometrie der Teile es gestattete, nur unter Verwendung von Hilfsanoden beschichtet werden. Dies war aber ein technisch sehr aufwendiges und damit teures Verfahren. Aufgrund der geringen Streufähigkeit konnte auch das Trommelaluminieren von Kleinteilen keine praktische Bedeutung erlangen, da die aluminieren Teile zu große Schichtdickenschwankungen aufwiesen bzw. an kritischen Stellen überhaupt nicht beschichtet waren.

Aus der EP-PS 0 084 816 ist ein Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Aluminium bekannt, der sich in galvanotechnischer Hinsicht als überaus fortschrittlich erwiesen hat. Er erfüllt nämlich die Forderungen, die an Elektrolyte für ein technisch breit anwendbares und wirtschaftliches Aluminierverfahren gestellt werden, in einem sehr hohen Maße. Dieser Elektrolyt besitzt eine hohe Streufähigkeit sowie eine hohe elektrische Leitfähigkeit und eine gute Löslichkeit, und er ist kommerziell leicht zugänglich. Er vereinigt in sich somit die galvanotechnisch relevanten Elektrolyteigenschaften. Der bekannte Elektrolyt weist folgende Zusammensetzung auf:



wobei folgendes gilt:

Me = K, Rb oder Cs,

Et =  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,

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 (mit  $m > 2n$ ).

Der bekannte Elektrolyt wird vorzugsweise in Form einer Lösung eingesetzt, und zwar in 1 bis 10

Mol eines bei Raumtemperatur flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoffes, insbesondere Toluol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ ). Die galvanische Aluminiumabscheidung selbst, d.h. die Beschichtung, erfolgt im allgemeinen bei einer Elektrolyttemperatur von  $100^\circ\text{C}$ . Abhängig vom Substrat bzw. von dessen Oberflächenbeschaffenheit zeigen die dabei erhaltenen Aluminiumschichten - bei einer technischen Applikation zwischen 5 und  $50 \mu\text{m}$  Aluminium - ein helles bis mattgraues Aussehen. Neben der Beschaffenheit der Substratoberflächen spielt für das Aussehen der Aluminiumschichten jedoch auch die Zusammensetzung der Aluminiumelektrolyte und die Form der Abscheidenspannung eine entscheidende Rolle. So sind Aluminiumschichten, die mit Gleichstrom abgeschieden wurden, rauher und dunkler und an den Kanten dendritischer als mit Impulsstrom erzeugte Beschichtungen.

Für die Anwendung ist neben dem Aussehen auch die Schichtqualität der Aluminiumbeschichtungen von großer Bedeutung, insbesondere die Korrosions- und Abriebfestigkeit. Durch das feldorientierte Aufwachsen der Aluminiumkristallite haben galvanotechnisch hergestellte Aluminiumbeschichtungen jedoch das Manko, daß das dekorative Aussehen und die Schichteigenschaften nicht immer befriedigen. Dies gilt insbesondere für großflächige, geometrisch kompliziert geformte Bauteile, die bei Stromdichten über  $1 \text{ A}/\text{dm}^2$  beschichtet werden sollen.

In der Galvanik stehen zur Verbesserung des Aussehens und der Schichteigenschaften von Metallbeschichtungen im wesentlichen drei Möglichkeiten zur Verfügung:

1. Erzeugung einer galvanisiergerechten, dekorativen Substratoberfläche, beispielsweise durch Schleifen und Bürsten oder durch Sandstrahlen und Elektropolieren; derartige Verfahren können auch zur Nachbehandlung dienen.
2. Veränderung der Kristallstruktur durch Zugabe von Additiven, insbesondere Glanzstoffe und Einebnungsmittel.
3. Abscheidung mit modulierten Strömen, wie welliger Gleichstrom, pulsierender Gleichstrom, bipolarer Rechteckstrom und asymmetrischer Wechselstrom.

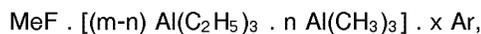
Bei der galvanischen Abscheidung von Aluminium können diese Methoden aber nur zum Teil realisiert werden. So können beispielsweise mechanische Nachbehandlungsverfahren - aufgrund der geringen Schichtdicke ( $10$  bis  $20 \mu\text{m}$ ) und der Härte (ca.  $20 \text{ VH}$ ) von Galvanoaluminium - nicht mit Erfolg eingesetzt werden. Auch bei einer chemischen Nachbehandlung werden die Aluminiumschichten zu stark angegriffen, womit der Korrosionsschutz fraglich wird.

Die heutzutage in der konventionellen Galvanik übliche Methode, nämlich die Beeinflussung des

Aussehens und der Schichtqualität durch Badzusätze, ist bei metallorganischen Elektrolytsystemen zur galvanischen Abscheidung von Aluminium schwierig und noch unerforscht. So hat die Zugabe von aus der konventionellen Galvanik bekannten Additiven, wie Cumarin, Saccharin, Harnstoff und 1.4-Butindiol, unter fertigungstechnischen Aspekten nicht den gewünschten Erfolg.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs genannten Art zur Erzeugung von Aluminiumbeschichtungen derart auszugestalten, daß die Schichtqualität - auch bei Stromdichten über 1 A/dm<sup>2</sup> - in bezug auf das dekorative Aussehen und auch hinsichtlich der Metallverteilung, der Porigkeit und der Reinheit verbessert wird.

Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß ein Elektrolyt folgender Zusammensetzung verwendet wird:



wobei folgendes gilt:

Me = Na, K, Rb, Cs oder NR<sub>4</sub> (mit R = CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>),

m = 1,3 bis 2,6 und n = 0,1 bis 1,1 (mit m > 2n),

Ar = aromatischer Kohlenwasserstoff,

x = 1 bis 10,

und daß die Aluminiumabscheidung mit einem bipolaren Rechteck-Impulsstrom bei einer Frequenz zwischen 80 und 150 Hz durchgeführt wird, wobei das kathodische/anodische Taktverhältnis 3:1 bis 8:1 beträgt.

Überraschenderweise wurde nämlich gefunden, daß bei der Verwendung eines Elektrolyten der vorstehend genannten Art - im Gegensatz zu anderen Elektrolytsystemen - und beim Einhalten der genannten Impulsstromcharakteristik Aluminiumschichten mit Einebnung und besserer Schichtqualität erhalten werden, und zwar auch bei Stromdichten über 1 A/dm<sup>2</sup>. Elektrolytsysteme, bei denen dies nicht der Fall ist, enthalten kein Aluminiumtrimethyl Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, sondern weisen statt dessen beispielsweise Aluminiumtripropyl Al(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> oder Aluminiumtributyl Al(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> auf. Auch Elektrolyte, die lediglich Aluminiumtriethyl Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> enthalten, sind ungeeignet.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Aluminiumabscheidung vorzugsweise bei einer Frequenz von ca. 100 Hz. Das kathodische/anodische Taktverhältnis beträgt vorzugsweise 4:1 bis 6:1. Die Abscheidungstemperatur beträgt im allgemeinen etwa 70 bis 130 °C. Enthält der Elektrolyt Toluol, dann wird das Aluminium bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 95 und 105 °C abgeschieden.

Für den beim erfindungsgemäßen Aluminiumverfahren eingesetzten Elektrolyt gilt hinsichtlich der Zusammensetzung vorteilhaft folgendes:

Me = K oder NR<sub>4</sub>, wobei R die vorstehend angegebene Bedeutung hat, und/oder

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

n = 0,2 bis 0,5 und/oder

5 Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub> und/oder

x = 1 bis 5.

Vorzugsweise gilt folgendes:

m = 2,0 und/oder n = 0,5 und/oder x = 4.

10 Neben Toluol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub> kann der aromatische Kohlenwasserstoff insbesondere auch Benzol C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> oder Xylol C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sein.

15 So erhält man beispielsweise mit einem Elektrolyt der Zusammensetzung KF · [1,5 Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> · 0,5 Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] · 4 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub> auf rauhen, nicht glänzenden Stahloberflächen - auch bei einer Stromdichte von 1 bis 2 A/dm<sup>2</sup> - mattglänzende, glatte, porenarme Aluminiumschichten. Elektrolyte ohne einen nennenswerten Anteil an Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> liefern hingegen - unter gleichen Versuchsbedingungen - nur bis zu einer Stromdichte von etwa 1 A/dm<sup>2</sup> Beschichtungen mit vergleichbarer Schichtqualität.

20 Anhand von Ausführungsbeispielen soll die Erfindung noch näher erläutert werden. Für die Aluminiumversuche wird eine 3 1-Rechteck-Glaszelle verwendet (Länge: 20 cm; Breite: 10 cm; Höhe: 20 cm), die mit einem speziellen Deckelsystem und einer Gasschleuse sowie mit einem Gasüberleitungsrohr versehen ist, so daß sie ständig unter einer Inertgasatmosphäre gehalten werden kann; dies ist wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der aluminiumorganischen Elektrolyte erforderlich. Die Aluminiumzelle weist zwei Aluminiumanoden (99,98 % Al) auf, welche an den Schmalseiten angeordnet sind; in den diagonal gegenüberliegenden Ecken befindet sich - vor den Anoden - jeweils ein Rührer. Der zu beschichtende Probekörper, d.h. die Kathode, kann mittels einer Stange in die Mitte der Zelle - parallel zwischen die beiden Anoden - eingebracht werden. Die Zelle enthält 30 1,79 kg eines aluminiumorganischen Elektrolyten in Form von KF · [1,5 Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> · 0,5 Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] · 4 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>. Dieser Elektrolyt wird in einem Heizbad auf eine Temperatur von ca. 100 °C gebracht; er weist dann eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von 23 mS·cm<sup>-1</sup> auf. Für die galvanotechnischen Versuche dient als Stromquelle ein Impulsgenerator (bis 5 A), mit dem Rechteckimpulse von 1 bis 1000 Hz mit einem kathodischen/anodischen Taktverhältnis von 2:1 bis 10:1 erzeugt werden können.

50 Beispiel 1

55 An der Einbringstange wird ein stufenförmiges Rechteck-Eisenblech, ein sogenanntes Streufähigkeits-Meßblech, mit einer Fläche von 1,8 dm<sup>2</sup> angebracht und wie folgt vorbehandelt: Beizen mit konzentrierter Salzsäure, Spülen mit Wasser, kathodisches Entfetten, Spülen mit Wasser, Ent-

wässern mit Isopropanol und Toluol. Anschließend wird die Probe durch die Schleuse in die Aluminiumzelle eingebracht und unter folgenden Bedingungen galvanisch mit Aluminium beschichtet:

- Rechteckimpulseinstellung: 5  
Abscheidefrequenz 100 Hz,  
kathodisches/anodisches Taktverhältnis 4:1,  
d.h. kathodische Abscheidezeit 8 ms und  
anodische Abscheidezeit 2 ms;
- Kathodenstrom 2,25 A (arithmetischer Mittelwert); 10
- kathodische Stromdichte 1,25 A/dm<sup>2</sup>  
(arithmetischer Mittelwert);
- Abscheidespannung ± 12 V (gleicher Amplitudenwert); 15
- Abscheidetemperatur 100 ° C;
- Rührergeschwindigkeit ca. 800  
Umdrehungen/min;
- Abscheidedauer 1,5 h.

Unter diesen Bedingungen werden Aluminiumbeschichtungen mit einer Dicke von 15 bis 25 µm erhalten. Die Aluminiumschichten sind homogen und hellmatt glänzend. 20

#### Beispiel 2 (Vergleichsversuch) 25

Ein Probeblech wurde entsprechend Beispiel 1 vorbehandelt und entsprechend Beispiel 1 aluminisiert, mit folgenden Ausnahmen (bezüglich der Rechteckimpulseinstellung):

- Abscheidefrequenz 50 Hz;
- kathodisches/anodisches Taktverhältnis 4:1,  
d.h. kathodische Abscheidezeit 16 ms und  
anodische Abscheidezeit 4 ms.

Dabei wurden leicht schattige, hellmatt Aluminiumsichten mit leichten Anbrennungen im Kantenbereich erhalten. 35

#### Beispiel 3 (Vergleichsversuch) 40

Ein Probeblech wurde entsprechend Beispiel 1 vorbehandelt und entsprechend Beispiel 1 aluminisiert, mit folgenden Ausnahmen (bezüglich der Rechteckimpulseinstellung):

- Abscheidefrequenz 200 Hz;
- kathodisches/anodisches Taktverhältnis 4:1,  
d.h. kathodische Abscheidezeit 4 ms und  
anodische Abscheidezeit 1 ms.

Dabei wurden Aluminiumschichten mit einem Aussehen entsprechend den Schichten nach Beispiel 2 erhalten. 50

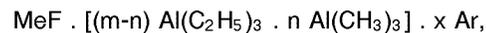
#### Beispiel 4

Zur Untersuchung der maximal anwendbaren kathodischen Stromdichte in Abhängigkeit von der Abscheidefrequenz wurde ein Kupfer-Stufenblech verwendet; als Kriterium diente dabei der Übergang 55

von einer hellglänzenden Aluminiumabscheidung zu dunklen bis schwarzen Abscheidungen an Kanten und Flächen. Die Probe wurde entsprechend Beispiel 1 vorbehandelt und aluminisiert. Die Versuchsführung erfolgte dabei derart, daß nacheinander Abscheidefrequenzen von 10, 40, 80, 100, 160, 200, 500 und 1000 Hz eingestellt wurden und der kathodische Strom so einreguliert wurde, daß ein Umschlag bei der Aluminiumabscheidung erfolgte. Dabei zeigte sich, daß das Maximum des optischen Aussehens bei etwa 100 Hz liegt (Stromdichte: ca. 2,5 A/dm<sup>2</sup>).

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung dekorativer Aluminiumbeschichtungen durch galvanische Abscheidung von Aluminium aus einem metallorganischen Elektrolyt, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Elektrolyt folgender Zusammensetzung verwendet wird:



wobei folgendes gilt:

- Me = Na, K, Rb, Cs oder NR<sub>4</sub> (mit R = CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>),
- m = 1,3 bis 2,4 und n = 0,1 bis 1,1 (mit m > 2n),
- Ar = aromatischer Kohlenwasserstoff,
- x = 1 bis 10,

und daß die Aluminiumabscheidung mit einem bipolaren Rechteck-Impulsstrom bei einer Frequenz zwischen 80 und 150 Hz durchgeführt wird, wobei das kathodische/anodische Taktverhältnis 3:1 bis 8:1 beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß hinsichtlich der Zusammensetzung des Elektrolyten folgendes gilt:

- Me = K oder NR<sub>4</sub> und/oder
- m = 1,8 bis 2,2 und/oder
- n = 0,2 bis 0,5 und/oder
- Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub> und/oder
- x = 1 bis 5.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß hinsichtlich der Zusammensetzung des Elektrolyten folgendes gilt:

- m = 2,0 und/oder
- n = 0,5 und/oder
- x = 4.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Aluminiumabscheidung bei einer Frequenz von ca. 100 Hz erfolgt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das kathodische/anodische Taktverhältnis 4:1 bis 6:1 beträgt.

5

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Aluminium bei einer Temperatur etwa zwischen 70 und 130 ° C abgeschieden wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5



EP 92104529.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.')
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (Int. Cl.')
A	<u>DE - A - 2 453 830</u> (SIEMENS) * Ansprüche 1-4, 10 * --	1, 6	C 25 D 3/44 C 25 D 5/18
A	<u>EP - A - 0 402 761</u> (STUDIENGESELLSCHAFT) * Ansprüche 1, 5 * --	1, 6	
A	<u>EP - A - 0 402 760</u> (STUDIENGESELLSCHAFT) * Ansprüche 1, 10 * --	1, 6	
D, A	<u>EP - A - 0 084 816</u> (SIEMENS) * Anspruch 1; Seite 7, Zeilen 16-21 * ----	1, 6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN	Abschlußdatum der Recherche 06-07-1992	Prüfer LUX	C 25 D
<b>KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	