

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 523 580 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92111856.8**

51 Int. Cl.⁵: **C25D 3/04**, C25D 17/10,
C25D 17/12

22 Anmeldetag: **11.07.92**

30 Priorität: **13.07.91 DE 4123291**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.01.93 Patentblatt 93/03

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

71 Anmelder: **Blasberg-Oberflächentechnik GmbH**
Postfach 13 02 51 Merscheider Strasse 165
W-5650 Solingen 13(DE)

72 Erfinder: **Läser, Lorenz**
Schlieperstrasse 24
W-4018 Langefeld(DE)
Erfinder: **Benninghaus, Gerd**
Halfesweg 19
W-5650 Solingen 1(DE)
Erfinder: **Berger, Uwe**
Beethovenstrasse 205
W-5650 Solingen 1(DE)

74 Vertreter: **Werner, Hans-Karsten, Dr. et al**
Deichmannhaus am Hauptbahnhof
W-5000 Köln 1(DE)

54 **Verfahren zur galvanischen Verchromung.**

57 Das Verfahren zur galvanischen Verchromung mittels Elektrolyten enthaltend Alkylsulfonsäuren, deren Salze und/oder Fluoride besteht darin, daß die Anode besteht aus ganz oder teilweise mit Mangandioxid beschichtetem Titan, Tantal, Zirkon oder Niob oder deren Legierungen miteinander, die überwiegend aus diesen Metallen bestehen.

EP 0 523 580 A2

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur galvanischen Verchromung mittels Elektrolyten enthaltend Alkylsulfonsäuren, deren Salze und/oder Fluoride. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung einer speziellen Anode für diese galvanische Verchromung.

Die galvanische Verchromung ist von erheblicher technischer Bedeutung und wird in Abhängigkeit von den Anforderungen an die erhaltene Chromschicht mit Hilfe der verschiedensten Verchromungsbäder durchgeführt. Neben den nur schwefelsauren Verchromungsbädern werden insbesondere für die Herstellung von Glanzchromschichten, Hartchromschichten aber auch Schwarzhromschichten Chrom-VI-Bäder verwendet, welche Alkylsulfonsäuren, deren Salze und/oder Fluoride enthalten. Während die Qualität der so erhaltenen Chromschichten deutlich höher ist und im allgemeinen den gestellten Anforderungen genügt, weisen derartige Chrombäder im allgemeinen den Nachteil auf, daß in ihnen die Anoden sehr stark angegriffen werden. Im allgemeinen werden Bleianoden verwendet bzw. spezielle Bleilegierungen, beispielsweise gemäß DE-OS 36 25 187.

Der Angriff auf die Anode kann dadurch verringert werden, daß als Anode Titan verwendet wird, welches mit Platin beschichtet ist. Nachteil dieser Anoden ist, daß sie schon von sehr geringen Mengen Fluorid (1 mg/l) angegriffen werden. Zudem ist ein geschlossener Film von Bleidioxid erforderlich, um einen Angriff auf das Platin und danach ein Ansteigen des Chrom-III-Gehaltes zu vermeiden. Dieser Film aus Bleidioxid wird im allgemeinen dadurch erzeugt, daß man zu den platinieren Titananoden auch noch eine Bleianode gibt oder dem Elektrolyten Bleisalze zusetzt.

Bleianoden und auch die oben erwähnten Bleidioxidschichten weisen insgesamt den Nachteil auf, daß sich zumindest in den Pausen Bleichromat bildet. Das Bleichromat setzt die Leitfähigkeit der Anode stark herab und muß daher von Zeit zu Zeit mechanisch entfernt werden. Es bildet sich dabei ein Schlamm aus Bleichromat, welcher umwelttechnisch nur sehr schwer zu entsorgen ist. Die Anodenkorrosion ist bei reinen Sulfatelektrolyten am geringsten und nimmt deutlich zu bei fluoridhaltigen Elektrolyten. Am stärksten ist die Anodenkorrosion bei alkylsulfonsäurehaltigen Elektrolyten. Diese Tendenz gilt nicht nur für reine Bleianoden, sondern auch für die Speziallegierungsanoden auf Basis von Blei, deren Korrosion zwar geringer ist, jedoch nicht völlig unterbunden werden kann.

Aus der SU-A-1502665 ist bekannt, als Anode ein poröses leitfähiges Material, wie Titan, Aluminium oder Graphit zu benutzen, welches mit Mangandioxid beschichtet ist. Diese Anoden zeigen beim galvanischen Verchromen in schwefelsauren Bädern gute Ergebnisse und praktisch keine Korrosion der Anode.

Auch die US-PS 4,589,960 beschreibt eine Anode aus Titan, Zirkon, Niob oder Tantal, welche in den oberen Schichten Mangan enthält. In einem schwefelsaurem Bad wird diese Manganschicht mehr oder weniger schnell abgebaut, wobei die besten Ergebnisse erzielt werden, wenn das Mangan als Legierungskomponente in die Oberflächenschichten eingebaut wird.

Die vorliegende Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, für die galvanische Verchromung mittels Elektrolyten enthaltend Alkylsulfonsäuren, deren Salze und/oder Fluoride, eine Anode zur Verfügung zu stellen, die praktisch keine Korrosion zeigt, bei deren Verwendung kein Bleichromat anfällt, dabei der gute Wirkungsgrad erhalten bleibt und dennoch eine hohe Qualität der Verchromung gewährleistet.

Diese Aufgabe kann überraschenderweise gelöst werden dadurch, daß die Anode besteht aus ganz oder teilweise mit Mangandioxid beschichtetem Titan, Tantal, Zirkon oder Niob oder deren Legierungen miteinander, die überwiegend aus diesen Metallen bestehen. Dieses Ergebnis war überraschend, da eigentlich zu erwarten war, daß Mangandioxid sowohl von Fluoriden als auch von Alkylsulfonsäuren oder seinen Salzen angegriffen wird und dadurch die Wirksamkeit der Anode rasch verlorenght. Es wurde jetzt festgestellt, daß das Mangandioxid offensichtlich in der Lage ist, genau wie Bleidioxid, das im Verchromungsbad gebildete Chrom-III-Salz zum Chrom-VI-Salz aufzuoxidierten und dadurch dem Verchromungsverfahren wieder zur Verfügung zu stellen. Im Gegensatz zu Blei und Bleidioxid wird aber Mangandioxid in derartigen Verchromungsbädern praktisch nicht angegriffen, so daß keine dem Bleichromat entsprechende Ausfällungen entstehen und die Anode sehr lange Standzeiten aufweist.

Weiterhin wurde gefunden, daß auch die Teile der Anode, die nicht mit Mangandioxid beschichtet sind, korrosionsbeständig sind. Es genügt daher, auch eine teilweise Beschichtung mit Mangandioxid. Die von der SU-A-1502665 geforderte Porosität des Titans von 20 bis 30% ist somit nicht unbedingt erforderlich. Entscheidend ist vielmehr, daß eine ausreichend große Fläche von elektrisch leitend verbundenem Mangandioxid vorhanden ist, an der die Rückoxidation von Chrom-III-Salzen zu Chrom-VI-Salzen erfolgt.

Die Anoden können bestehen aus Titan, Tantal, Zirkon, Niob oder deren Legierungen miteinander, wobei diese Legierungen überwiegend aus einem oder mehreren dieser Metalle bestehen.

Die Beschichtung des Titans oder seiner Legierungen mit Tantal, Zirkon und/oder Niob mit Mangandioxid kann somit in verschiedenster Weise erfolgen. Prinzipiell geeignet sind Methoden, bei denen fertiges Mangandioxid auf die Metalloberfläche aufgebracht und dort ausreichend haftend mit ihr verbunden wird. Geeignet sind aber auch Methoden, bei denen das Mangandioxid auf der vorzugsweise aufgerauhten oder

künstlich porös gemachten Oberfläche ausgefällt wird. Dies kann sowohl reduktiv als auch oxidativ aus Mangansalzlösungen oder Mangansalzschnmelzen erfolgen. Diese Ausfällung erfolgt vorzugsweise im neutralen, schwach alkalischen oder schwach sauren Bereich. Je nach Art der Aufbringung des Mangandioxids auf die Oberfläche der Anode, ist diese mehr oder weniger empfindlich gegen spätere Belastungen, wie

5 Temperaturschwankungen, Stromstöße und mechanische Schläge. Unempfindlich sind Anoden hingegen gegen Ruhepausen und Austrocknen. Trockene Anoden werden vor der Wiederbenutzung vorzugsweise einige Zeit gewässert, wobei vorzugsweise die Temperatur des Verchromungsbades gewählt wird.

Die Anode kann zunächst einmal in üblicher Weise als Platte oder Rohr ausgebildet sein, wobei vorzugsweise die Oberfläche künstlich aufgeraut worden ist, um eine bessere Haftung der Mangandioxidschicht zu gewährleisten. Vorzugsweise wird die Anode aber als Gitter, Streckgitter oder Lochblech ausgebildet, da diese nicht nur leichter sind, sondern auch leichter umspült werden können, um die Oxidation der Chrom-III-Salze zu Chrom-VI-Salzen zu gewährleisten. Bevorzugte Anoden bestehen aus Titanmetall, in welches in regelmäßigen Abständen Löcher gebohrt sind, die mit einer Paste von Mangandioxid gefüllt werden. Nach dem Trocknen und Erhitzen bleibt dieses Mangandioxid in den Bohrlöchern und

10 erfüllt über lange Zeit die Aufgabe der Rückoxidation der Chrom-III-Salze zu Chrom-IV-Salzen.

Als Verchromungsbäder können erfindungsgemäß praktisch alle üblichen und bekannten Elektrolyten verwendet werden, die Alkylsulfonsäuren, deren Salze und/oder Fluoride enthalten. Als Fluoride können erfindungsgemäß einfache oder komplexe Fluoride verwendet werden, wie Borfluoride, Silicofluoride, Aluminofluoride sowie die komplexen Fluoride der seltenen Erden. Vorzugsweise handelt es sich um saure

20 Elektrolyten, die für die Hartverchromung, Glanzverchromung oder Schwarzverchromung eingesetzt werden. Als Alkylsulfonsäuren kommen vor allem Methyl- und Ethylsulfonsäuren in Frage.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Anoden können in ChromVI-Bädern auch bei längeren Arbeitspausen verbleiben. Bei Unterbrechungen von mehreren Tagen oder bei Verwendung von Chrom-III-Bädern ist hingegen zu empfehlen, die Anoden aus dem Verchromungsbad zu entfernen, mit Wasser abzuwaschen und an der Luft trocken zu lagern bis zur nächsten Verwendung. Unbedingt zu vermeiden ist die Schaltung

25 dieser Anoden als Kathode.

Bei richtiger Handhabung sind schon jetzt Standzeiten von zwei Jahren beobachtet worden, ohne daß es zu Korrosion oder Unwirksamkeit der Anode kommt.

Je nach der gewünschten Arbeitsweise kann die Anode vertikal oder horizontal eingesetzt werden, so

30 daß das erfindungsgemäße Verfahren in entsprechende Gesamtverfahren integriert werden kann.

Beispiel

Eingesetzt wurden 400 l Elektrolyt der Zusammensetzung

35

Chromsäure:	250 g/l
Schwefelsäure:	3,2 g/l
Alkylsulfonsäure (Methansulfonsäure):	3 ml/l

40

Es wurden mit Mangandioxid beschichtete Titananoden eingesetzt. Das Verhältnis der Gesamtanodenfläche zur Kathodenfläche betrug 8 : 1. Gearbeitet wurde mit einer Stromdichte (anodisch) von 6 A/dm² bei einer Temperatur von 55°C und einer Spannung von 7,5 V. Nach 20.000 Ah war die Qualität der Hartchromschichten noch immer exzellent. Es traten keine negativen Veränderungen an der Anode auf. Der Elektrolyt enthielt kaum Mangan oder Titan. Die gemessenen Werte lagen deutlich unter 10 mg/l. Dieser Anodenverbrauch entspricht dem der gleichen Anode in einem Verchromungsbad, welches nur Schwefelsäure, aber keine Alkylsulfonsäure enthält.

45

Patentansprüche

50

1. Verfahren zur galvanischen Verchromung mittels Elektrolyten enthaltend Alkylsulfonsäuren, deren Salzen und/oder Fluoride, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode besteht aus ganz oder teilweise mit Mangandioxid beschichtetem Titan, Tantal, Zirkon oder Niob oder deren Legierungen miteinander, die
- 55 überwiegend aus diesen Metallen bestehen.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode als Gitter, Streckgitter oder Lochblech ausgebildet ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode als Platte oder Rohr ausgebildet ist, deren Oberfläche künstlich aufgeraut ist.
4. Verwendung von ganz oder teilweise mit Mangandioxid beschichteten Anoden aus Titan, Tantal, Zirkon oder Niob oder deren Legierungen miteinander, die überwiegend aus diesen Metallen bestehen, für die galvanische Verchromung mittels Elektrolyten enthaltend Alkylsulfonsäuren, deren Salze und/oder Fluoride.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55