(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 344 850 A1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.09.2003 Patentblatt 2003/38

(51) Int Cl.[7]: **C25D 21/12**

(21) Anmeldenummer: **03003890.5**

(22) Anmeldetag: **29.07.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **30.07.1998 DE 19834353**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en) nach Art. 76 EPÜ:
99940077.3 / 1 102 875

(71) Anmelder: **Walter Hillebrand GmbH & Co. Galvanotechnik**
58739 Wickede/Ruhr (DE)

(72) Erfinder: **Hillebrand, Ernst-Walter**
58739 Wickede/Ruhr (DE)

(74) Vertreter:
König, Gregor Sebastian, Dipl.-Biol. et al
König-Szynka-von Renesse
Patentanwälte
Lohengrinstrasse 11
40549 Düsseldorf (DE)

Bemerkungen:
Diese Anmeldung ist am 21 - 02 - 2003 als Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 62 erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Alkalisches Zink-Nickelbad**

(57) Zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen in einem alkalischen Zink-Nickel-Galvanikbad wird vorgeschlagen, die Anode von dem alkalischen Elektrolyten zu trennen.

EP 1 344 850 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Galvanikbad zum Auf/bringen von Zink-Nickel-Überzügen mit einer Anode, einer Kathode und einem alkalischen Elektrolyten.

[0002] Es ist bekannt, elektrisch leitende Werkstoffe zur Verbesserung deren Korrosionsbeständigkeit mit Zink-Nickel-Legierungen zu überziehen. Dazu wird in herkömmlicher Weise ein saures Elekrolytbad, beispielsweise mit Sulfat-, Chlorid-, Fluoropromat- oder Sulfamat-Elektrolyten eingesetzt. Bei diesen Verfahren ist die Erzielung einer gleichmäßigen Dicke des Zink-Nickel-Überzuges auf dem zu beschichtenden Werkstoff regelungstechnisch sehr aufwendig und in der Praxis meistens unmöglich.

[0003] Aus diesem Grund werden in jüngster Zeit die in der deutschen Patentschrift 37 12 511 offenbarten alkalischen Zink-Nickel-Galvanikbäder eingesetzt, die beispielsweise folgende Zusammensetzung aufweisen:

11,3	g/l ZnO
4,1	g/l $NiSO_4$*$6H_2O$
120	g/l NaOH
5,1	g/l Polyethylenimin.

[0004] Die in dem Galvanikbad enthaltenen Amine dienen als Komplexbildner für die Nickelionen, welche im alkalischen Medium ansonsten unlöslich sind. Die Zusammensetzung der Bäder variiert je nach Hersteller.

[0005] Betrieben werden die Galvanikbäder gewöhnlich mit unlöslichen Nickelanoden. Die Zinkkonzentration wird durch Zugabe von Zink und die Nickelkonzentration durch Addition einer Nickellösung, zum Beispiel einer Nickelsulfat-Lösung, konstant gehalten.

[0006] Diese Bäder zeigen jedoch nach einigen Stunden Betrieb eine Farbänderung von ursprünglich blauviolett nach braun. Nach mehreren Tagen bzw. Wochen verstärkt sich diese Färbung und es ist eine Trennung des Bades in zwei Phasen feststellbar, wobei die obere Phase dunkelbraun ist. Diese Phase bewirkt erhebliche Störungen der Beschichtung der Werkstücke, wie beispielsweise ungleichmäßige Schichtdicken oder Bläschenbildung. Eine kontinuierliche Reinigung des Bades, d.h. ein kontinuierliches Abschöpfen dieser Schicht, ist somit unumgänglich. Diese ist aber zeit- und kostenaufwendig.

[0007] Des weiteren kann nach einigen Wochen des Betriebs Cyanid in den Bädern nachgewiesen werden. Die Cyanidbelastung erfordert ein regelmäßiges Erneuern des Bades und eine spezielle Abwasserbehandlung, die sich erheblich auf die Betriebskosten des Bades auswirkt. Dies gilt um so mehr, als die Abwässer eine sehr hohe Organikkonzentration aufweisen und mit einem CSB-Wert von ca. 15.000 bis 20.000 mg/l die Cyanidentgiftung erschweren. Das Einhalten der vom Gesetzgeber vorgegebenen Abwasserwerte (Nickel 0,5 ppm und Zink 2 ppm) ist dann nur noch durch umfangreichen Zusatz von Chemikalien möglich.

[0008] Die Ausbildung der zweiten Phase ist auf eine Reaktion der Amine zurückzuführen, die in alkalischer Lösung an Nickelanoden zu Nitrilen (unter anderen auch zu Cyanid) umgesetzt werden. Aufgrund der Zersetzung der Amine muß dem Bad zudem kontinuierlich neuer Komplexbildnern zugegeben werden, was die Kosten des Prozesses in die Höhe treibt.

[0009] Andere Anoden als Nickel-Anoden können nicht eingesetzt werden, weil diese sich in dem alkalischen Elektrolyten auflösen, was ebenfalls nachteilige Auswirkungen auf die Qualität der Beschichtung mit sich bringt.

[0010] Vor diesem Hintergrund liegt der Erfindung das Problem zugrunde, ein alkalisches Zink-Nickel-Galvanikbad zu schaffen, welches kostengünstig Zink-Nickel-Beschichtungen von hoher Qualität liefert.

[0011] Zur Lösung dieses Problems schlägt die Erfindung vor, die Anode von dem alkalischen Elektrolyt durch eine Ionenaustauschermembran zu trennen.

[0012] Durch diese Trennung wird die Reaktion der Amine an der Nickelanode vermieden, was zur Folge hat, daß keine unerwünschten Nebenreaktionen ablaufen, die Entsorgungsprobleme bereiten oder zu einer zweiten Phase auf dem Bad absetzenden Reaktionsprodukten führen und die Qualität des Zink-Nickel-Überzuges nachteilig beeinflussen. Das aufwendige Abschöpfen dieser Schicht sowie das Erneuern des Bades wird durch die Erfindung überflüssig. Ferner ist eine erhebliche Qualitätsverbesserung der Beschichtung zu verzeichnen.

[0013] Als besonders vorteilhaft hat sich der Einsatz einer Kationenaustauschermembran aus einem perfluorierten Polymer herausgestellt, da diese einen vernachlässigbaren elektrischen Widerstand, jedoch eine hohe chemische und mechanischer Widerstandsfähigkeit besitzen.

[0014] Des weiteren entfällt die Cyanidvergiftung des Abwassers, wodurch die gesamte Abwasserreinigung erheblich vereinfacht wird. Darüber hinaus wird das Auffüllen des Elektrolyten mit Komplexbildner überflüssig, da dieser sich nicht mehr zersetzt und seine Konzentration im Bad annähernd konstant bleibt. Das Verfahren wir dadurch erheblich kostengünstiger.

[0015] Das Zink-Nickelbad fungiert bei der erfindungsgemäßen Lösung als Katholyt. Als Anolyt können beispielsweise Schwefel- oder Phosphorsäure eingesetzt werden. Als Anodenmaterial kommen in der erfindungsgemäßen Galvanikzelle übliche Anoden, wie z.B. platinierte Titan-anoden infrage, da diese nicht mehr dem basischen Zink-Nickelbad ausgesetzt sind.

[0016] Die vorliegende Erfindung wird anhand des in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert. In der Zeichnung zeigt:

Fig. 1 den schematischen Aufbau eines erfindungsgemäßen Galvanikbades.

[0017] In Fig. 1 ist eine Galvanikzelle 1 dargestellt, die eine Anode 2 und eine Kathode 3, bei der es sich um das zu beschichtende Werkstück handelt, aufweist. Der die Kathode umgebende Katholyt 4 ist alkalisch und besteht aus einem Zink-Nickel-Galvanikbad bekannter Zusammensetzung, bei dem als Komplexbildner für die Nickelionen Amine eingesetzt werden. Der die Anode 2 umgebende Anolyt 5 kann beispielsweise aus Schwefel- oder Phosphorsäure bestehen. Anolyt 5 und Katholyt 4 sind durch eine perfluorierte Kationenaustauschermembran 6 voneinander getrennt. Diese Membran 6 ermöglicht einen ungehinderten Stromfluß durch das Bad, verhindert jedoch, daß der Katholyt 4, insbesondere die darin enthaltenen Amine, mit der Anode 2 in Kontakt kommt, wodurch die in der Beschreibungseinleitung ausführlich dargelegten Reaktionen einschließlich deren nachteiligen Auswirkungen vermieden werden.

Patentansprüche

1. Alkalisches Galvanikbad (1) zum Aufbringen von Zink-Nickel-Überzügen mit einer Anode (2) und einer Kathode (3), **dadurch gekennzeichnet, daß** die Anode von dem alkalischen Elektrolyten durch eine Ionenaustauschermembran (6) getrennt ist.

2. Galvanikbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Anode (2) durch eine perfluorierte Kationenaustauschermembran (6) von dem alkalischen Elektrolyten (4) getrennt ist.

3. Galvanikbad nach Anspruch 1 oder 2, **gekennzeichnet durch** Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, Amidosulfonsäure und/oder Phosphonsäure als Anolyt (5).

4. Galvanikbad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **gekennzeichnet durch** eine platinierte Titananode.

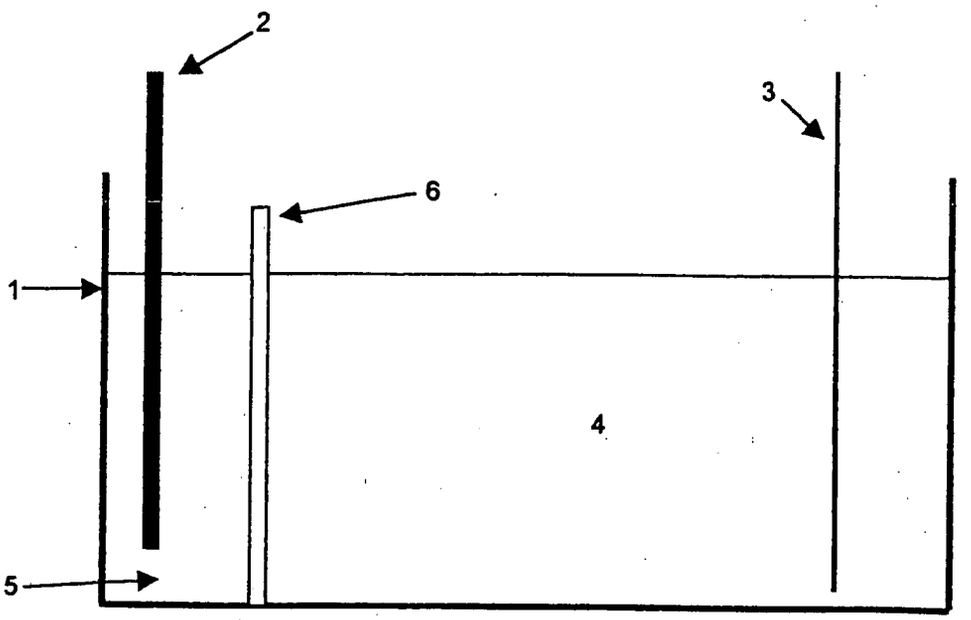

Fig. 1

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 00 3890

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	EP 0 410 919 A (INSTITUT DE RECHERCHES DE LA SIDERURGIE FRANÇAISE) 30. Januar 1991 (1991-01-30) * Seite 5, Zeile 54 - Zeile 55 * * Seite 6; Anspruch 1 * ---	1	C25D21/12
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198328 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1983-708398 XP002131380 & JP 58 093886 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 3. Juni 1983 (1983-06-03) * Zusammenfassung * ---	1	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199210 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1992-075074 XP002131381 & JP 04 017693 A (NIPPON STEEL CORP), 22. Januar 1992 (1992-01-22) * Zusammenfassung * -----	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C25D

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	21. Juli 2003	Groseiller, P

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

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 anderen Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie,übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 03 00 3890

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21-07-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 410919 A	30-01-1991	FR 2650304 A1	01-02-1991
		BR 9003582 A	27-08-1991
		CA 2021242 A1	26-01-1991
		DD 295730 A5	07-11-1991
		EP 0410919 A1	30-01-1991
		JP 3075395 A	29-03-1991
JP 58093886 A	03-06-1983	KEINE	
JP 4017693 A	22-01-1992	JP 2764337 B2	11-06-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82