

(19)



(11)

EP 2 039 810 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

25.03.2009 Patentblatt 2009/13

(51) Int Cl.:

C25D 21/22 ^(2006.01)**C23C 18/16** ^(2006.01)(21) Anmeldenummer: **08022592.3**(22) Anmeldetag: **12.05.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**(74) Vertreter: **Kötter, Ulrich****Körnerstrasse 27
58095 Hagen (DE)**(30) Priorität: **12.05.2003 DE 10322120**(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:**04738516.6 / 1 623 058**(71) Anmelder: **Blasberg Werra Chemie GmbH****98544 Zella Mehliß (DE)**(72) Erfinder: **Schiffer, Alexander****58675 Hemer (DE)**Bemerkungen:

- This application was filed on 31-12-2008 as a divisional application to the application mentioned under INID code 62.
- Diese Anmeldung ist am 31-12-2008 als Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten Anmeldung eingereicht worden.
- Diese Anmeldung ist am 31-12-2008 als Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Verlängerung der Nutzungsdauer einer Prozesslösung**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und Vorrichtungen zur Verlängerung der Nutzungsdauer einer Prozesslösung, die bei der chemisch-reduktiven Metallabscheidung verwendet wird. In dem Verfahren erfolgt die pH-Wert-Einstellung und die Nachdosierung der Ionen des Beschichtungsmetalls ohne störende Gegenionen durch Aufgabe der Prozesslösung, gegebenenfalls nach Verdünnung, auf mindestens einen mit Ionen des Beschichtungsmetalls beladenen schwachsauren Kationenaustauscher. Die Nachdosierung des Reduktionsmittels erfolgt entweder in einem Hilfskreislauf oder in eine verdünnte Prozesslösung. Bevorzugt werden aus dem Reduktionsmittel stammende störende Kationen

mit Hilfe eines starksauren Protonenbeladenen Kationenaustauschers und störende Anionen mit Hilfe eines schwachbasischen Anionenaustauschers abgetrennt. Bei der Metallabscheidung sich in der Prozesslösung anreichende störende Kationen werden bevorzugt mit Hilfe eines starksauren Protonen-beladenen Kationenaustauschers abgetrennt. Das Verfahren ermöglicht eine nahezu konstante Zusammensetzung der Prozesslösung mit geringem Fremdstoffgehalt. Dadurch wird eine besondere Qualität der Beschichtung bewirkt. Die Verlängerung der Nutzungsdauer der Prozesslösung steigert die Wirtschaftlichkeit und Umweltverträglichkeit der chemisch-reduktiven Metallbeschichtung.

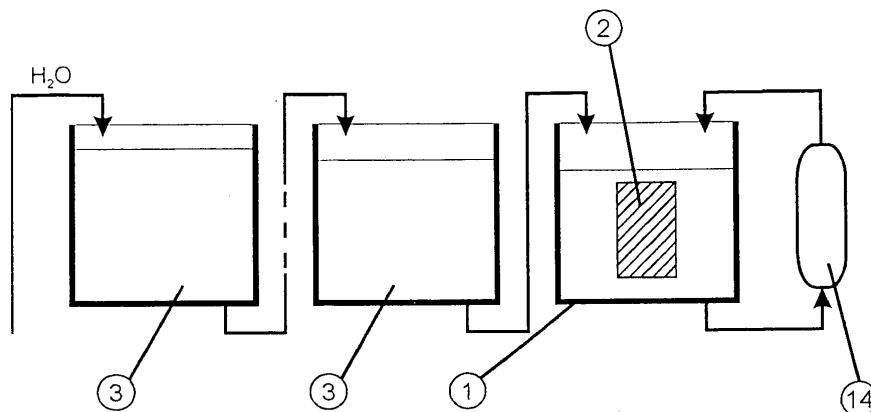


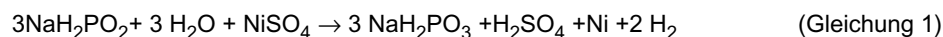
Fig. 1

EP 2 039 810 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren und Vorrichtungen zur Verlängerung der Nutzungsdauer einer Prozesslösung, die bei der chemisch-reduktiven Metallabscheidung verwendet wird. Die chemisch-reduktive Metallabscheidung wird genutzt, um Werkstücke mit einem Metallüberzug (Cu, Ni, Ag oder Au) zu überziehen.

[0002] Für die chemisch-reduktive Metallabscheidung von Nichteisen-Metallen (NE-Metallen) auf der Oberfläche eines Basismaterials (z. B. Metall oder vorbehandelter Kunststoff) kann beispielhaft für die Nickelabscheidung die folgende, stark vereinfachte, Reaktionsgleichung aufgestellt werden:



[0003] Bei der chemisch-reduktiven Metallabscheidung werden Reduktionsmittel (hier NaH_2PO_2) und Metallionen des Beschichtungsmetalls (hier Ni^{2+}) verbraucht und es werden gleichzeitig äquivalent zur abgeschiedenen Metallmenge als Umsetzungsprodukte das oxidierte Reduktionsmittel (hier NaH_2PO_3) sowie Protonen gebildet, wobei diese den pH-Wert in der Prozesslösung erniedrigen.

[0004] Bedingt durch zahlreiche Nebenreaktionen werden für die Abscheidung von einem Mol Nickel ca. 3,3 mol des Reduktionsmittels benötigt. Dabei wird auch elementarer Phosphor, der durch Nebenreaktionen aus dem Reduktionsmittel gebildet wird, in die entstehende Metallschicht einlegiert.

[0005] Nach dem Stand der Technik erfolgt die Nachdosierung des Reduktionsmittels und der Metallionen des Beschichtungsmetalls durch die Zugabe der entsprechenden Salze und die Einstellung des pH-Werts durch Zugabe von Laugen in die Prozesslösung. Durch den Prozess der Metallabscheidung, der pH-Wert-Einstellung, der Nachdosierung der verbrauchten Komponenten und durch Abtrag von Basismaterial reichern sich Fremdstoffe in der Prozesslösung an, die den Prozess der Metallabscheidung stören und die Qualität der erzeugten Schichten negativ beeinflussen. Zur Entfernung der Fremdstoffe erfolgt in der Regel ein Teilverwurf der Prozesslösung, wobei deren abwassertechnische Behandlung wegen der komplexen Zusammensetzung problematisch ist.

[0006] Die gebräuchliche Maßeinheit für die Nutzungsdauer der Prozesslösung ist der Metaldurchsatz MTO (= "Metal-Turn-Over"). Dabei wird von 1 MTO gesprochen, wenn der Metallgehalt der Prozesslösung einmal umgesetzt und erneut zugegeben wird. Nach dem Stand der Technik geht die Druckspannung in der Nickel-Phosphor-Schicht nachteilig bereits nach 2 bis 4,5 MTO in eine Zugspannung über und daher ist die Nutzungsdauer der Prozesslösung meist auf 5 MTO begrenzt.

[0007] Zur Verlängerung der Nutzungsdauer einer Prozesslösung zur chemisch-reduktiven Nickelabscheidung ist es erforderlich, die eingetragenen Fremdstoffe mittels geeigneter Verfahren abzutrennen. Hierzu werden verschiedene Verfahren vorgeschlagen:

[0008] Bereits 1953 wurden in US 2,726,968 und US 2,726,969 Regenerieverfahren beschrieben, bei denen ein schwachbasisches mit Phosphinsäure aktiviertes Anionenaustauschermaterial für die Regenerierung von Prozesslösungen für die chemisch-reduktive Nickelabscheidung verwendet wird. Dadurch soll Orthophosphit aus der Prozesslösung abgetrennt und Hypophosphit in die Prozesslösung abgegeben werden. Die schwachbasischen Anionenaustauschermaterialien werden direkt mit Prozesslösung beaufschlagt, weshalb der pH-Wert der Prozesslösung den Wert pH 5 nicht übersteigen darf, da andernfalls das schwachbasische Anionenaustauschermaterial aus der Hypophosphit-Beladung wieder in die Form der freien Base überführt wird, die nicht zum Ionenaustausch befähigt ist. Eine Abtrennung von störenden Kationen erfolgt bei diesem Verfahren nicht. Die Nachdosierung der Metallionen erfolgt durch Zugabe von Nickelsalzen, wobei nach US 2,726,969 durch den Einsatz basischer Nickelsalze wie Nickelhydroxid oder Nickelcarbonat gleichzeitig eine pH-Wert-Einstellung ohne den Einsatz von weiteren Laugen erreicht werden soll. Der Einsatz dieser schwerlöslichen Verbindungen hat jedoch den Nachteil, dass durch sie die Prozesslösung mit Feststoffen kontaminiert wird, die in die abgeschiedenen Metallschichten eingebaut werden können und damit deren Eigenschaften negativ beeinflussen. Diese Verfahren haben sich in der Praxis nicht durchgesetzt, da insbesondere die Verwendung von Phosphinsäure zur Aktivierung des Anionenaustauschers deren Wirtschaftlichkeit belastet.

[0009] DD 36 889 offenbart ein Verfahren zur kontinuierlichen Regenerierung von sauren Lösungen für das chemische Vernickeln, bei dem die Lösung über eine Kombination aus einem Nickel-beladenen schwachsauren Kationenaustauscher und einem Hypophosphit-beladenen, (schwach bis) mittelstark basischen Anionenaustauscher geleitet wird. Der schwachsaure Kationenaustauscher soll zur Einstellung des pH-Wertes und zur Nachdosierung von Nickelionen eingesetzt werden, während der schwach bis mittelstark basische Anionenaustauscher für die Nachdosierung von Hypophosphit und die Abtrennung von Orthophosphit genutzt werden soll. Dabei werden der schwachsaure Kationenaustauscher und der (schwach bis) mittelstark basische Anionenaustauscher mit aufeinander abgestimmter Kapazität in Reihe geschaltet.

[0010] Die Überwachung der Funktionsfähigkeit des Kationenaustauschers soll in DD 36 889 über die Färbung des schwachsauren Kationenaustauscherharzes erfolgen. Sobald diese von grün (Nickel-Beladung) in ein gelbliches Weiß (unbeladener Austauscher) umgeschlagen ist, sollen die Austauscher regeneriert werden. Dieser Farbwechsel des

schwachsauren Kationenaustauscherharzes ist für die Kontrolle der Funktionsfähigkeit der Ionenaustauscher sehr schlecht nutzbar, da eine Prozesslösung zur chemisch-reduktiven Nickelabscheidung selbst intensiv grün gefärbt ist.

[0011] Bei der Regeneration des schwach bis mittelstark basischen Anionenaustauschers soll in DD 36 889 die Überführung in die Hypophosphitbeladung durch Aufgabe einer Hypophosphit-Lösung auf den zuvor mit Chlorid beladenen Anionenaustauscher erfolgen. Bei einem schwach bis mittelstark basischen Anionenaustauscher in der Chlorid-Beladung ist ein Austausch von Chlorid gegen Hypophosphit jedoch nicht möglich, da Chlorid vom Austauscher fester gebunden wird als Hypophosphit und sogar Orthophosphit.

[0012] Durch die in DD 36 889 beschriebene Schaltung - schwachsaurer Kationenaustauscher vor schwach bis mittelstark basischem Anionenaustauscher - erfolgt durch den schwachsauren Kationenaustauscher eine Anhebung des pH-Wertes auf pH-Werte über pH 5. Nachdem ein schwach bis mittelstark basischer Anionenaustauscher nur in einem pH-Bereich kleiner pH 4 in vollem Umfang arbeitsfähig ist, erfolgt durch die in DD 36 889 beschriebene Vorschaltung eines schwachsauren Kationenaustauschers und die dadurch bewirkte Verschiebung des pH-Wertes eine unkontrollierte Abgabe von Anionen, die am schwachbasischen Anionenaustauscher gebunden waren.

[0013] Im Verfahren nach DD 36 889 wird der Einsatz eines starksauren Kationenaustauschers ausgeschlossen, da durch diesen der pH-Wert der Lösung zu stark abgesenkt und dies zu keinen optimalen Abscheidebedingungen führen würde. In der Lösung anwesende Sulfat- oder Chlorid-Ionen würden den zweiten Teil der in DD 36 889 beschriebenen Regenerierungsanlage, der den Haushalt der Hypophosphit- und Orthophosphit-Ionen regelt, stören.

[0014] Wegen der beschriebenen Defizite konnte sich das in DD 36 889 beschriebene Regeneriervorgehen in der betrieblichen Praxis nicht durchsetzen.

[0015] Die Aufgabe der Erfindung ist es, Verfahren und Vorrichtungen anzugeben, mit denen die Nutzungsdauer einer Prozesslösung für die chemisch-reduktive Metallbeschichtung verlängert werden kann.

[0016] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Verlängerung der Nutzungsdauer einer Prozesslösung für die chemisch-reduktive Metallabscheidung, bei dem die bei der Metallabscheidung verbrauchten Metallionen des Beschichtungsmetalls nachdosiert und der pH-Wert in der Prozesslösung eingestellt werden. Die Nachdosierung der Metallionen und die pH-Wert-Einstellung erfolgt mit Hilfe mindestens eines schwachsauren Kationenaustauschers, der mit Ionen des Beschichtungsmetalls beladen ist. Dazu wird der pH-Wert in der Prozesslösung überwacht und bei Absinken des pH-Wertes der Prozesslösung ein Teil der Prozesslösung, gegebenenfalls nach Verdünnung, durch den schwachsauren Kationenaustauscher **14** geleitet. Die durch den schwachsauren Kationenaustauscher **14** aufbereitete Lösung wird der Prozesslösung direkt wieder zugeführt.

[0017] Über die Kontrolle des pH-Wertes im Ablauf des schwachsauren Kationenaustauschers **14** wird die Funktionsfähigkeit des schwachsauren Kationenaustauschers überwacht, wobei bei Annäherung des pH-Wertes im Ablauf des schwachsauren Kationenaustauschers an den pH-Wert der Prozesslösung der Kationenaustauscher für einen erneuten Einsatz wieder mit Ionen des Beschichtungsmetalls beladen wird.

[0018] Es wurde gefunden, dass mit Hilfe des schwachsauren Kationenaustauschers parallel zur Nachdosierung der Metallionen auch der pH-Wert einer sauren Prozesslösung eingestellt werden kann. Dies wird dadurch erreicht, dass der schwachsaure Kationenaustauscher, wenn er mit der Prozesslösung in Kontakt kommt, die bei der Metallabscheidung entstehenden H⁺-Ionen bindet. Damit erübrigt sich in vorteilhafter Weise die nach dem Stand der Technik notwendige Zugabe von Laugen und Metallsalzen in die Prozesslösung, um die H⁺-Ionen zu binden und die verbrauchten Metallionen nachzudosieren.

[0019] Durch die Nachdosierung der Ionen des Beschichtungsmetalls ohne störende Gegenionen und die pH-Wert-Einstellung ohne Laugenzugabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren mit dem schwachsauren Kationenaustauscher der Salzeintrag in die Prozesslösung erheblich reduziert. Durch dieses einfache Verfahren, bei dem eine herkömmliche Anlage zur chemisch-reduktiven Metallabscheidung lediglich mit dem erfindungsgemäßen schwachsauren Kationenaustauscher ergänzt werden muss, kann die Nutzungsdauer der Prozesslösung deutlich verlängert werden.

[0020] Die Lösung ist durch den schwachsauren Kationenaustauscher mit Ionen des Beschichtungsmetalls angereichert. Die Gefahr der unerwünschten Metallabscheidung aus derart angereicherten Lösungen ist groß, insbesondere dann, wenn eine ausreichende Menge an Reduktionsmittel vorhanden ist.

[0021] Durch das erfindungsgemäße direkte Einleiten der durch den schwachsauren Kationenaustauscher aufbereitenden (und mit Ionen des Beschichtungsmetalls angereicherten) Lösung in die Prozesslösung wird eine unerwünschte Metallabscheidung minimiert.

[0022] In Abhängigkeit vom zu erwünschten Phosphorgehalt (2,5 % bis über 15 %) in der abgeschiedenen Metallschicht wird der pH-Wert der Prozesslösung auf einen SOLL-Wert von pH 3 bis pH 6. eingestellt. Dabei steigt der Phosphorgehalt der abgeschiedenen Metallschicht mit der H⁺-Ionen-Konzentration in der Prozesslösung. Sobald der pH-Wert der Prozesslösung während der Metallabscheidung um 0,1 bis maximal 1 pH-Einheiten unter den SOLL-Wert abgesunken ist, wird mit der Aufgabe der Prozesslösung, gegebenenfalls nach Verdünnung, auf den schwachsauren Kationenaustauscher, der mit Ionen des Beschichtungsmetalls beladen ist, begonnen.

[0023] Die Überwachung der Funktionsfähigkeit des schwachsauren Kationenaustauschers erfolgt durch die Kontrolle des pH-Wertes im Zulauf (oder in der aufzugebenden Lösung) und im Ablauf des schwachsauren Kationenaustauschers.

Die Kapazität des schwachsauren Kationenaustauschers ist erschöpft, sobald sich der pH-Wert im Ablauf des Austauschers dem des Zulaufs nahezu angeglichen hat (Differenz < 0,2 pH-Einheiten).

[0024] Am Ende der Nutzungsperiode, d. h. beim Erschöpfen der Kapazität der Ionenaustauschersäule, kann das Ionenaustauschermaterial ausgewechselt oder der Fluss der Prozesslösung auf einen anderen Kationenaustauscher umgeleitet werden.

[0025] Durch den Vergleich des pH-Wertes im Ablauf des schwachsauren Kationenaustauschers mit dem pH-Wert der Prozesslösung kann erfindungsgemäß das Ende der Nutzungsperiode des schwachsauren Kationenaustauschers bestimmt werden, bevor der pH-Wert und der Gehalt an Ionen des Beschichtungsmetalls in der Prozesslösung den Toleranzbereich des Verfahrens verlässt. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es daher den Gehalt an Ionen des Beschichtungsmetalls und den pH-Wert der Prozesslösung nahezu konstant zu halten.

[0026] Durch die nahezu konstanten Prozessbedingungen bei der chemisch-reduktiven Metallbeschichtung wird erfindungsgemäß eine besonders gleichmäßige Abscheidung des Metalls auf dem zu beschichteten Werkstück erreicht.

[0027] Unter dem Begriff Ionenaustauscher wird im Sinne der vorliegenden Erfindung jeweils eine Vorrichtung verstanden, die z. B. in Form einer Säule, Kolonne oder Filterkammer entweder teilweise oder vollständig mit einem Ionenaustauschermaterial gefüllt ist. Es werden organische oder anorganische Ionenaustauschermaterialien eingesetzt, wobei diese funktionelle Gruppen besitzen, die zum Ionenaustausch befähigt sind. Die Ionenaustauschermaterialien können fest oder flüssig sein. Entsprechend der Struktur der funktionellen Gruppen des eingesetzten Ionenaustauschermaterials kann der Ionenaustauscher näher charakterisiert werden, z.B. als starksaurer bzw. schwachsaurer Kationenaustauscher oder als schwachbasischer bzw. starkbasischer Anionenaustauscher. Die vom Ionenaustauscher gebundenen Stoffe können durch Regeneration wieder von den funktionellen Gruppen entfernt werden, wobei die Regeneration im Gleich- oder Gegenstrom möglich ist.

[0028] Unter einer verdünnten Prozesslösung wird im nachfolgenden Text eine Prozesslösung verstanden die (z. B. durch Mischen mit der Spüllösung) auf einen Gehalt von 5 % bis 90 % der Konzentration der Prozesslösung, vorzugsweise 10 bis 50 %, verdünnt wird. Durch das auf die Metallbeschichtung folgende Spülen des beschichteten Werkstücks werden Inhaltsstoffe der Prozesslösung in die Spüllösung ausgeschleppt. Dadurch gelangen auch Fremdstoffe, wie das oxidierte Reduktionsmittel, die Gegenionen des Reduktionsmittels, in der Regel Na^+ , und andere störende Ionen in die Spüllösung. Die Spüllösung stellt somit auch eine verdünnte Prozesslösung dar, aus der die Fremdstoffe entfernt werden können. Im weiteren Text schließt daher der Begriff verdünnte Prozesslösung die Spüllösung mit ein.

[0029] Die Nachdosierung der bei der Metallabscheidung verbrauchten Metallionen des Beschichtungsmetalls erfolgt durch Aufgabe der Prozesslösung oder einer verdünnten Prozesslösung auf einen schwachsauren Kationenaustauscher, der mit den Kationen des Beschichtungsmetalls beladen ist. Dieser gibt Metallionen in die Prozesslösung ab. Vorteilhaft werden dadurch keine störenden Gegenionen in die Prozesslösung eingebracht.

[0030] Erstaunlicherweise lässt sich die Prozesslösung direkt mit Ionenaustauschermaterialien in Kontakt bringen, ohne dass dies zu einer nennenswerten Metallabscheidung auf den Materialien führt. Erreicht werden kann dies durch eine Abkühlung der Prozesslösung auf Temperaturen < 60 °C vor Aufgabe auf die Ionenaustauscher. Alternativ kann die Metallabscheidung auf den Ionenaustauschermaterialien vermieden werden, in dem eine verdünnte Prozesslösung auf die Ionenaustauschermaterialien aufgegeben wird. Bevorzugt wird die Prozesslösung (gegebenenfalls nach Verdünnung) mit einer Durchflussgeschwindigkeit unter 20 m/h, besonders bevorzugt unter 10 m/h, auf den oder die Ionenaustauscher gegeben.

[0031] Der Volumenstrom an Prozesslösung $\dot{V}_P$, der zur Einstellung der gewünschten Konzentration $c_{F,g}$ über den Regenerator geführt wird, lässt sich gemäß Gleichung 2 berechnen, die für den stationären Zustand gültig ist.

$$\dot{V}_P = \frac{c_{F,z}}{c_{F,z} - c_{F,R}} \cdot \left(\frac{\dot{m}_F}{c_{F,g}} - \dot{V}_{EA} (1 - \gamma_R) \right) \quad (\text{Gleichung 2})$$

[0032] Dessen Wert werden durch den Fremdstoffeintrag in die Prozesslösung ($\dot{m}_F$), die Fremdstoffkonzentrationen im Zulauf ($c_{F,z}$) und im Ablauf ($c_{F,R}$) der Reinigungsvorrichtung sowie durch Rückführgrad der ausgeschleppten Komponenten (γ_R) bestimmt. Der Massenstrom des Fremdstoffeintrags lässt sich über die Stöchiometrie aus der abgeschiedenen Nickelmenge bestimmen. Der Rückführgrad ist davon abhängig, welcher Anteil der Spüllösung zum Ausgleich der Verdunstungsverluste in den Beschichtungsbehälter überführt wird, und kann zwischen 0 und 1 liegen.

[0033] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die oben beschriebene Nachdosierung der Ionen des Beschichtungsmetalls mit einem Verfahren kombiniert, bei dem störende Kationen, die sich bei der Metallabscheidung in der Prozesslösung anreichern, mit Hilfe mindestens eines starksauren Kationenaustauschers abgetrennt werden, der zuvor mit Protonen beladenen wurde.

[0034] Vorzugsweise wird diese Abtrennung der störenden Kationen zeitweise bei Bedarf in einem speziellen Reini-

gungsprozess durchgeführt. Dieser dient im Wesentlichen der Entfernung von Kationen, die bei der Metallabscheidung aus dem Basismaterial in die Prozesslösung eingetragen werden. Hierzu wird die Prozesslösung mit einem starksauren Kationenaustauscher in Kontakt gebracht, der zuvor mit Protonen beladen wurde.

[0035] Bei diesem Reinigungsvorgang werden aber auch die in der Prozesslösung enthaltenen Ionen des abzuscheidenden Metalls entfernt und Protonen in die Prozesslösung eingetragen. Die Kationen des Beschichtungsmetalls müssen anschließend nachdosiert und die bei der Reinigung der Prozesslösung eingetragenen Protonen wieder entfernt werden. Um die Kationen des Beschichtungsmetalls wieder nutzen zu können, wird das Eluat, das bei der Regenerierung des starksauren Kationenaustauschers anfällt, nach einer pH-Einstellung für die Beladung des schwachsauren Kationenaustauschers mit den Kationen des Beschichtungsmetalls eingesetzt.

[0036] Vorzugsweise werden die Ionen des Beschichtungsmetalls durch einen schwachsauren Kationenaustauscher, der mit den entsprechenden Kationen des Beschichtungsmetalls beladen ist, nachdosiert. Gleichzeitig bindet dieser die Protonen, die durch den Reinigungsprozess in die Prozesslösung eingetragen wurden.

[0037] Eine weitere Nutzungsmöglichkeit der Erfindung ist ein Verfahren zur Verlängerung der Nutzungsdauer einer Prozesslösung für die chemisch-reduktive Metallabscheidung, bei dem das bei der Metallabscheidung verbrauchte Reduktionsmittel sowie die Metallionen des Beschichtungsmetalls nachdosiert und der pH-Wert in der Prozesslösung eingestellt werden, wobei störende Kationen und Anionen, die sich bei der Metallabscheidung in der Prozesslösung anreichern, mit Hilfe von Ionenaustauschprozessen aus der Prozesslösung oder einer verdünnten Prozesslösung entfernt werden. Zur Abtrennung störender Kationen wird hierzu mindestens ein starksaurer Kationenaustauscher eingesetzt, der zuvor mit Protonen beladen wurde, während der schwachbasische Anionenaustauscher zur Abtrennung der störenden Anionen durch Protonen in die protonierte Form überführt wird. Vorzugsweise werden dazu die Protonen verwendet, die der starksaure Kationenaustauscher, wie oben beschrieben abgibt, wenn er störende Kationen bindet.

[0038] Bevorzugt wird bei diesem Verfahren das Reduktionsmittel in Form eines wasserlöslichen Salzes, vorzugsweise Natriumhypophosphit ($\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_2$), oder einer entsprechenden Lösung direkt in die Prozesslösung oder in eine verdünnte Prozesslösung nachdosiert.

[0039] Die Abtrennung der störenden Anionen über den schwachbasischen Anionenaustauscher und der störenden Kationen über den starksauren Kationenaustauscher erfolgt bevorzugt aus einer verdünnten Prozesslösung. Vorzugsweise werden dabei durch den starksauren Kationenaustauscher die störenden Kationen und durch den schwachbasischen Anionenaustauscher die störenden Anionen aus dem Spülsystem abgetrennt. Nachdem durch den starksauren Kationenaustauscher neben den kationischen Verunreinigungen aus Basismaterial aber auch die in die Spüllösung ausgeschleppten Kationen des Beschichtungsmetalls abgetrennt werden, muss der starksaure Kationenaustauscher häufiger regeneriert werden, als wenn er Bestandteil eines separaten Hilfskreislaufes einer Membranelektrolysezelle wäre. Die so gereinigte Spüllösung wird zum Ausgleich von den bei der Metallabscheidung auftretenden Verdunstungsverlusten in die Prozesslösung zurückgeführt.

[0040] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das oben beschriebene Verfahren zur Abtrennung von störenden Anionen bzw. störender Kationen aus einer verdünnten Prozesslösung (bzw. Spüllösung) mit der weiter oben beschriebenen pH-Wert-Einstellung und Nachdosierung der Metallionen mit Hilfe des Metallionenbeladenen schwachsauren Kationenaustauschers kombiniert.

[0041] Vorzugsweise erfolgt die Zuführung der Metallionen des Beschichtungsmetalls in die zuvor gereinigte Lösung mit Hilfe eines schwachsauren Kationenaustauschers, der zuvor mit den Metallionen des Beschichtungsmetalls beladen wurde. Dadurch wird der pH-Wert in der zurückgeführten Lösung angehoben und es werden die durch den starksauren Kationenaustauscher abgetrennten Metallionen des Beschichtungsmetalls wieder in die Prozesslösung zurückgeführt. Das Eluat des starksauren Kationenaustauschers kann dabei nach einer pH-Wert-Einstellung für die Beladung des schwachsauren Kationenaustauschers mit den Metallionen des Beschichtungsmetalls genutzt werden.

[0042] Des Weiteren betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Verlängerung der Nutzungsdauer einer Prozesslösung für die chemisch-reduktive Metallabscheidung, bestehend aus mindestens einem schwachsauren Kationenaustauscher zum Einsatz für die pH-Wert-Einstellung und die Nachdosierung von Ionen des Beschichtungsmetalls in einer Anlage für die chemisch-reduktive Metallabscheidung. Die Vorrichtung weist Elemente auf, die der Verbindung des Zu- und Ablauf des schwachsauren Kationenaustauschers 14 mit mindestens einem Behälter, der Prozesslösung, verdünnte Prozesslösung, abgekühlte Prozesslösung bzw. vorbehandelte Prozesslösung enthält, dienen. Des Weiteren enthält die Vorrichtung zugehörige Peripherie, wie z. B. Pumpen, Ventile, Messvorrichtungen für pH-Wert, Leitfähigkeit, Temperaturen.

[0043] Der schwachsaure Kationenaustauscher 14 ist mit seinem Zulauf mit mindestens einem Behälter, der Prozesslösung, verdünnte Prozesslösung oder abgekühlte Prozesslösung oder vorbehandelte Prozesslösung enthält, verbunden. Der Ablauf des schwachsauren Kationenaustauschers 14 ist direkt mit mindestens einem Behälter, der Prozesslösung enthält, verbunden. Zusätzlich enthält die Vorrichtung Messvorrichtungen zur Überwachung des pH-Werts der Prozesslösung und des pH-Werts im Ablauf des schwachsauren Kationenaustauschers 14.

[0044] Die Lösung ist durch den schwachsauren Kationenaustauscher mit Ionen des Beschichtungsmetalls angereichert. Die Gefahr der unerwünschten Metallabscheidung aus derart angereicherten Lösungen ist groß, insbesondere

dann, wenn eine ausreichende Menge an Reduktionsmittel vorhanden ist. Durch das erfindungsgemäße direkte Einleiten des Ablaufs des schwachsauren Kationenaustauschers in die Prozesslösung wird eine unerwünschte Metallabscheidung zwischen Kationenaustauscher und Prozessbad minimiert.

[0045] Die Messvorrichtung zur Überwachung des pH-Wertes im Ablauf des schwachsauren Kationenaustauschers 14 ermöglicht es, die Funktionsfähigkeit des schwachsauren Kationenaustauschers kontinuierlich zu überwachen, da durch den schwachsauren Kationenaustauscher, solange er mit Ionen des Beschichtungsmetalls beladen ist, eine Anhebung des pH-Wertes der aufzubereitenden (sauren) Lösung erfolgt. Sobald der Ionenaustauscher entladen ist, entspricht der pH-Wert des Ablaufs dem der aufgegebenen Lösung.

[0046] Durch den Vergleich des pH-Wertes im Ablauf des schwachsauren Kationenaustauschers mit dem pH-Wert der Prozesslösung kann somit erfindungsgemäß die Erschöpfung des schwachsauren Kationenaustauschers bestimmt werden, bevor der pH-Wert und der Gehalt der Prozesslösung an Ionen des Beschichtungsmetalls den Toleranzbereich des Verfahrens verläßt. Die Vorrichtung ermöglicht es daher, den Gehalt an Ionen des Beschichtungsmetalls und pH-Wert der Prozesslösung nahezu konstant zu halten.

[0047] Durch die nahezu konstanten Prozessbedingungen bei der chemisch-reduktiven Metallbeschichtung wird erfindungsgemäß eine besonders gleichmäßige Abscheidung des Metalls auf dem zu beschichteten Werkstück erreicht.

[0048] Die Messvorrichtung zur Überwachung des pH-Wertes eignet sich auch zum Anschluss an einen Computer und macht damit einen automatischen Wechsel auf einen zweiten Kationenaustauscher und die automatische Steuerung des Regenerierungsvorganges möglich.

[0049] Zu seinem erfindungsgemäßen Einsatz wird der schwachsaure Kationenaustauscher mit den Kationen des Beschichtungsmetalls beladen. Vorzugsweise erfolgt dies in zwei Schritten: Zuerst wird der schwachsaure Kationenaustauscher zur Konditionierung, mit einer Lauge, vorzugsweise mit Natronlauge, in die Salzform überführt. Zur Beladung wird er anschließend mit einem wasserlöslichen Salz des Beschichtungsmetalls in gelöster Form in Kontakt gebracht. Im Fall der chemisch-reduktiven Nickelabscheidung wird für die Beladung mit Metallionen beispielsweise eine wässrige Lösung von Nickelsulfat oder Nickelchlorid gewählt.

[0050] Die Beladung mit Metallionen erfolgt vorzugsweise in zwei Stufen mit unterschiedlich konzentrierten Metallsalzlösungen, wobei bei der zweiten Stufe - vorzugsweise durch eine Kreislaufführung - eine vollständige Beladung mit Metallionen des Beschichtungsmetalls erfolgt. Durch diese schrittweise Vorgehensweise ist eine vollständige Überführung des schwachsauren Harzes in die Beladung mit Ionen des Beschichtungsmetalls und gleichzeitig eine gute Stoffnutzung der eingesetzten Ionen des Beschichtungsmetalls gewährleistet.

[0051] Nach dem Beladungsvorgang wird der Ionenaustauscher mit vollentsalztem Wasser gewaschen, um die entsprechenden Natriumsalze aus dem Ionenaustauscher zu entfernen, damit diese nicht in die Prozesslösung als Fremdstoffe eingetragen werden.

Bei seinem erfindungsgemäßen Einsatz wird der schwachsaure Kationenaustauscher mit Prozesslösung beaufschlagt und gibt Metallionen in diese ab. Gleichzeitig bindet er Protonen. Die maximale Protonen-Aufnahmekapazität des schwachsauren Kationenaustauschers wird bei vollständiger Überführung in die Salzform erreicht. Die Kapazität wird über den pH-Wert in seinem Ablauf kontrolliert. Dabei vermindert sich die Effizienz der pH-Korrektur, wenn die vollständige Entladung des schwachsauren Kationenaustauschers erreicht wurde und der pH-Wert im Ablauf des schwachsauren Kationenaustauschers sich dem pH-Wert des Zulaufs des schwachsauren Kationenaustauschers nähert.

[0052] Bei vollständiger Entladung befindet sich der schwachsaure Kationenaustauscher in der H-Form. Für die erneute erfindungsgemäße Nutzung muss der schwachsaure Kationenaustauscher mit einer Lauge wieder in die Salzform überführt und anschließend mit Ionen des Beschichtungsmetalls beladen werden. Der so regenerierte schwachsaure Kationenaustauscher kann erneut für die pH-Wert-Einstellung, sowie die Nachdosierung von Metallionen verwendet werden.

[0053] Der schwachsaure Kationenaustauscher besitzt eine hohe Selektivität für Protonen, so dass die bei der chemisch-reduktiven Metallabscheidung gebildeten Protonen von diesem Kationenaustauscher gebunden werden. Im Gegenzug werden die zuvor am Kationenaustauscher gebundenen Metallionen in die Prozesslösung abgegeben.

[0054] Die für die Metallabscheidung verwendeten zweiwertigen Kationen werden von dem schwachsauren Kationenaustauscher stärker gebunden als einwertige Kationen. Vorteilhaft lässt sich der Austauscher daher in einfacher Weise mit Natronlauge in die Salzform überführen und anschließend mit den zweiwertigen Kationen des Beschichtungsmetalls beladen. Die Säulenkapazität des schwachsauren Kationenaustauschers wird entsprechend der gewünschten Nutzungsdauer und der abzuscheidenden Metallmenge gewählt.

[0055] Vorzugsweise enthält der Kationenaustauscher ein schwachsaures Kationenaustauschermaterial mit Carbonsäuregruppen als funktionelle Gruppen.

[0056] Es wurde gefunden, dass der schwachsaure Kationenaustauscher direkt mit der Prozesslösung in Kontakt gebracht und nicht nur die Ionen des Beschichtungsmetalls nachdosiert, sondern auch der pH-Wert der Prozesslösung eingestellt werden kann. Dies wird dadurch erreicht, dass der schwachsaure Kationenaustauscher, wenn er mit der Prozesslösung in Kontakt kommt, die bei der Metallabscheidung entstehenden H^+ -Ionen bindet. Durch den Einsatz des mit den Kationen des Beschichtungsmetalls beladenen schwachsauren Kationenaustauschers erübrigt sich in vorteil-

hafter Weise die nach dem Stand der Technik notwendige Zugabe von Laugen und Metallsalzen in die Prozesslösung, um die H^+ -Ionen zu binden und die verbrauchten Metallionen nachzudosieren.

[0057] Da mit Hilfe des schwachsauren Kationenaustauschers, der mit Prozesslösung in Kontakt gebracht wird, überraschend auch der pH-Wert in der Prozesslösung eingestellt werden kann, erübrigt sich auch die nach dem Stand der Technik notwendige Zugabe von Laugen zu der Prozesslösung.

[0058] Durch die Nachdosierung der Ionen des Beschichtungsmetalls ohne störende Gegenionen und die pH-Wert-Einstellung ohne Laugenzugabe wird durch den erfindungsgemäßen schwachsauren Kationenaustauscher im Vergleich zum Stand der Technik der Salzeintrag in die Prozesslösung erheblich reduziert. Wird eine herkömmliche Anlage zur chemisch-reduktiven Metallabscheidung allein mit dem erfindungsgemäßen schwachsauren Kationenaustauscher ergänzt, kann die Nutzungsdauer der Prozesslösung deutlich verlängert werden.

[0059] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Vorrichtung zur Verlängerung der Nutzungsdauer einer Prozesslösung für die chemisch-reduktive Metallabscheidung, bestehend aus mindestens einem mit H^+ -Ionen beladenen starksauren Kationenaustauscher zum Einsatz für die Entfernung störender Kationen in einer Anlage für die chemisch-reduktive Metallabscheidung. Die Vorrichtung weist Elemente zur Kreislaufführung der Prozesslösung oder abgekühlter oder vorbehandelter Prozesslösung über den starksauren Kationenaustauscher 15 auf. Der starksaure Kationenaustauscher 15 ist mit seinem Zulauf und seinem Ablauf direkt mit mindestens einem Behälter, der Prozesslösung, verdünnte Prozesslösung oder abgekühlte Prozesslösung oder vorbehandelte Prozesslösung enthält, verbunden. Des weiteren enthält die Vorrichtung zugehörige Peripherie, wie z. B. Pumpen, Ventile, Messvorrichtungen für pH-Wert, Leitfähigkeit, Temperaturen.

[0060] Die Erfindung betrifft auch die Kombination des oben beschriebenen schwachsauren Kationenaustauschers mit dem oben beschrieben starksauren Kationenaustauscher in einer Vorrichtung zum Einsatz in einer Anlage für die chemisch-reduktive Metallabscheidung, um die Nutzungsdauer einer Prozesslösung für die chemisch-reduktive Metallabscheidung zu verlängern. Die Vorrichtung enthält dabei mindestens einen starksauren Kationenaustauscher für die Entfernung störender Kationen, der mit mindestens einem schwachsauren Kationenaustauscher zum Einsatz für die pH-Wert-Einstellung und Nachdosierung von Ionen des Beschichtungsmetalls in Reihe oder parallel geschaltet wird. Die Vorrichtung weist auch Elemente auf, die der Verbindung des schwachsauren Kationenaustauschers und des starksauren Kationenaustauschers mit mindestens einem Behälter, der Prozesslösung, verdünnte Prozesslösung, abgekühlte Prozesslösung bzw. vorbehandelte Prozesslösung enthält, dienen. Des weiteren enthält die Vorrichtung zugehörige Peripherie, wie z. B. Pumpen, Ventile, Messvorrichtungen für pH-Wert, Leitfähigkeit, Temperaturen.

[0061] Weiterhin betrifft die Erfindung die Kombination des oben beschriebenen starksauren H^+ -Ionen beladenen starksauren Kationenaustauschers 15 mit dem mit Ionen des Beschichtungsmetalls beladenen schwachsauren Kationenaustauscher 14.

[0062] In dieser Kombination wird der starksaure Kationenaustauscher dem schwachsauren Kationenaustauscher vorangeschaltet.

[0063] Durch den mit H^+ -Ionen beladenen starksauren Kationenaustauscher werden störende Kationen aus der Prozesslösung entfernt, die z. B. aus dem zu beschichtenden Werkstoff stammen. Gleichzeitig werden jedoch auch Ionen des Beschichtungsmetalls von dem starksauren Kationenaustauscher gebunden und der pH-Wert in der aufgegebenen Lösung abgesenkt. Durch Aufgabe des Ablaufs des starksauren Kationenaustauschers auf den schwachsauren Kationenaustauscher wird der pH-Wert der Lösung wieder angehoben und mit Ionen des Beschichtungsmetalls angereichert.

[0064] Vorteilhaft ermöglicht es somit die Kombination des starksauren H^+ -Ionen beladenen starksauren Kationenaustauschers 15 mit dem mit Ionen des Beschichtungsmetalls beladenen schwachsauren Kationenaustauscher 14 störende Kationen aus der Prozesslösung zu entfernen, den pH-Wert einzustellen und die Prozesslösung mit Ionen des Beschichtungsmetalls anzureichern.

[0065] In einer vorzugsweisen Ausführungsform der Erfindung sind die oben genannten Ionenaustauscher Säulenaustauscher, welche mit einem festen, wasserunlöslichen, Ionenaustauschermaterial befüllt sind. Das organische oder anorganische Ionenaustauschermaterial enthält funktionelle Gruppen, die zum Ionenaustausch befähigt sind. Diese Säulenaustauscher können im Gleich- oder Gegenstrom regeneriert werden.

[0066] In einer alternativen Ausführungsform der Erfindung sind die oben genannten Ionenaustauschermaterialien jeweils Teil eines Filter- oder Membranapparates. Dieser enthält jeweils ein regenerierbares, organisches oder anorganisches Ionenaustauschermaterial, welches vorzugsweise in einer zum Ionenaustausch befähigten Form in den Filter- oder Membranapparat eingebracht wird.

[0067] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden bei mindestens einem der eingesetzten Ionenaustauschermaterialien flüssige Ionenaustauschermaterialien verwendet. Der oder die Ionenaustauscher bestehen in dieser Ausführungsform aus jeweils einem Behälter, der eine mit der Prozesslösung nicht mischbare Flüssigkeit enthält, in der ein Ionenaustauschermaterial verteilt bzw. gelöst ist. Vorzugsweise besteht das Ionenaustauschermaterial in dieser Ausführungsform aus einem Reagenz, das die für die Ionenaustauschwirkung erforderlichen funktionellen Gruppen enthält, wie sie z.B. bei der Reaktivextraktion verwendet werden.

[0068] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Anlage für die chemisch-reduktive Metallabscheidung beste-

hend aus:

- mindestens einem Beschichtungsbehälter,
- einem Spülsystem,
- und mindestens einer der oben beschriebenen Vorrichtungen zur Verlängerung der Nutzungsdauer einer Prozesslösung für die chemisch-reduktive Metallabscheidung.

[0069] Des weiteren enthält die Anlage Verbindungsleitungen zwischen den einzelnen Komponenten sowie die zugehörige Peripherie, wie Pumpen, Ventile, Messvorrichtungen für pH-Wert, Leitfähigkeit, Temperaturen etc..

Der Beschichtungsbehälter enthält die Prozesslösung, in welche das zu beschichtende Werkstück eingetaucht wird.

[0070] In ihrer einfachsten Ausführungsform besteht die erfindungsgemäße Anlage aus einem Beschichtungsbehälter, einem Spülsystem und einer wie oben beschriebenen Vorrichtung mit einem schwachsauren Kationenaustauscher zur pH-Wert-Einstellung und Nachdosierung des abzuscheidenden Metalls, der mit Zu- und Ablauf mit dem Beschichtungsbehälter verbunden ist.

[0071] Vorzugsweise wird die Prozesslösung, bevor sie mit den empfindlichen Komponenten der Vorrichtungen, insbesondere den Ionenaustauschermaterialien und den Membranen, in Kontakt gebracht wird, abgekühlt. Durch die Abkühlung wird insbesondere die Gefahr einer unerwünschten Metallabscheidung auf diesen Komponenten verringert. Die durch die Vorrichtung aufbereitete Prozesslösung muss, bevor sie in den Beschichtungsbehälter zurückgeführt wird, wieder auf die Prozess Temperatur angehoben werden.

[0072] In einer vorzugsweisen Ausführungsform der oben beschriebenen Anlage sind der Zulauf und der Ablauf des schwachsauren bzw. des starksauren Kationenaustauschers daher über einen Wärmetauscher mit dem Beschichtungsbehälter verbunden. Durch den Wärmetauscher wird die Energie des Abkühlungsprozesses für den Aufwärmprozess von gereinigter Prozesslösung genutzt.

[0073] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Kombination aus

- a.) schwachsaurem Kationenaustauschermaterial oder schwachsauren Kationenaustauschern für die pH-Wert-Einstellung und Nachdosierung von Ionen des Beschichtungsmetalls und
- b.) Ionen beladenem starksaurem Kationenaustauschermaterial oder H⁺-Ionen beladenen starksauren Kationenaustauschern **11**, **15** für die Entfernung störender Kationen

zur Verlängerung der Nutzungsdauer einer Prozesslösung für die chemisch-reduktive Metallabscheidung.

[0074] Der mit Ionen des Beschichtungsmetalls beladene schwachsaure Kationenaustauscher wird dabei bevorzugt als letzter Schritt in der Aufarbeitung eingesetzt. Sein Ablauf wird direkt in die Prozesslösung eingeleitet.

[0075] Gegenüber dem Stand der Technik kann durch die Erfindung die Nutzungsdauer einer Prozesslösung für die chemisch-reduktive Metallbeschichtung erheblich verlängert werden. Vorteilhaft ergibt sich dadurch eine erhebliche Einsparung an Einsatzstoffen. Gleichzeitig reduzieren sich die Entsorgungskosten, die nach dem Stand der Technik, nicht unerheblich sind.

[0076] Des Weiteren werden durch die Erfindung in vorteilhafter Weise nahezu konstante Prozessbedingungen bei der chemisch-reduktiven Metallbeschichtung und damit eine besonders gleichmäßige Abscheidung des Metalls auf dem zu beschichteten Werkstück erreicht. Durch den geringen Fremdstoffgehalt der Prozesslösung, der in der erfindungsgemäßen Anlage erreicht wird, können Nickel-Phosphor-Schichten abgeschieden werden, die im Druckspannungsbereich liegen, was im besonderen die Qualität der Beschichtung der Abscheidung bewirkt.

[0077] Anhand nachfolgender Zeichnungen werden Ausführungsbeispiele der Erfindung schematisch dargestellt und beschrieben. Dabei zeigen:

Fig. 1 Anlage mit schwachsaurem Kationenaustauscher zur pH-Wert-Einstellung und Nachdosierung von Ionen des Beschichtungsmetalls

Fig. 2: Anlage mit Wärmetauscher und schwachsaurem Kationenaustauscher zur pH-Wert-Einstellung und Nachdosierung von Ionen des Beschichtungsmetalls

[0078] Fig. 1 zeigt ein Schema einer Anlage zur chemisch-reduktiven Metallbeschichtung, in der mittels eines mit Ionen des Beschichtungsmetalls beladenen schwachsauren Kationenaustauschers **14** die erforderlichen Ionen des Beschichtungsmetalls ohne störende Anionen nachdosiert werden und gleichzeitig der pH-Wert der Prozesslösung eingestellt wird und somit die Nutzungsdauer der Prozesslösung verlängert werden kann.

[0079] Die Anlage nach Fig. 1 besteht aus einem Beschichtungsbehälter **1**, einem mehrstufigen Spülsystem **3** in Kaskadenschaltung und einem schwachsauren Kationenaustauscher **14**, sowie Verbindungsleitungen und zugehörigen Peripherie, wie Pumpen, Ventile, Messvorrichtungen für pH-Wert, Leitfähigkeit, Temperaturen etc. Letztere wurden aus

Gründen der Übersichtlichkeit nicht in Fig. 1 eingezeichnet. Der Beschichtungsbehälter 1 enthält Prozesslösung, in die ein zu beschichtendes Werkstück 2 eingetaucht ist. Das zu beschichtende Werkstück 2 hat eine Oberfläche aus Stahl.

[0080] Das mehrstufige Spülsystem 3 besteht aus drei kaskadenförmig miteinander verbundenen Behältern, die eine wässrige Spüllösung enthalten. Zwischen dem linken und rechten Spülbehälter 3 ist, wie durch die unterbrochene Linie in Fig. 1 angedeutet, aber nicht dargestellt, ein weiterer Spülbehälter eingereiht. Der linke Spülbehälter 3 enthält einen Zulauf für Frischwasser. Der rechte Spülbehälter 3 ist mit dem Beschichtungsbehälter 1 verbunden.

[0081] Der schwachsaure Kationenaustauscher 14 ist mit seinem Zu- und Ablauf mit dem Beschichtungsbehälter 1 verbunden, so dass ein bestimmter Volumenstrom der Prozesslösung über ihn geleitet werden kann.

[0082] Der schwachsaure Kationenaustauscher besteht aus einer Ionenaustauschersäule 14, die mit dem schwach-sauren Kationenaustauscherpolymer Lewatit CNP 80 der Fa. Lanxess AG, Leverkusen, Deutschland, befüllt ist. Es können aber auch vergleichbare schwachsaure Kationenaustauscherpolymere anderer Hersteller, wie z.B. C 104 der Fa. Purolite, Ratingen, Deutschland, eingesetzt werden.

[0083] Dieses schwachsaure Kationenaustauscherpolymer wird vor der Verwendung mit Ionen des Beschichtungs-metalls beladen. Dazu wird der Ionenaustauscher zuerst mit Natronlauge in die Salzform überführt und anschließend durch die Aufgabe einer Metallsalzlösung mit Ionen des Beschichtungsmetalls beladen. Im Falle der chemisch-reduktiven Vernickelung erfolgt die Beladung des schwachsauren Kationenaustauscherpolymeres mit Nickelionen, wozu eine NiSO_4 -Lösung über die Ionenaustauschersäule geleitet wird. Diese Beladung erfolgt in zwei Schritten mit Nickelsalzlösungen unterschiedlicher Konzentrationen, wobei beim ersten Beladungsschritt ein Unterschuss an Nickelionen auf den Ionenaustauscher aufgegeben wird. Bedingt durch die Selektivität des Kationenaustauschers wird hierdurch eine nahezu vollständige Entfernung der Nickelionen aus der Aufgabelösung erreicht, die nach der Beladung verworfen und abwas-sertechnisch behandelt wird. Beim zweiten Beladungsschritt wird durch den Einsatz eines Überschusses von Nickelionen beim Beladen des Ionenaustauschers und eine Kreislaufführung der Aufgabelösung eine vollständige Beladung des schwachsauren Kationenaustauschers mit Nickel erreicht.

[0084] Nach dem Beladungsvorgang mit Nickel wird der schwachsaure Kationenaustauscher mit vollentsalztem Was-ser gewaschen, um störende Ionen aus der Polymerschütt-schicht zu entfernen. Durch diesen Spülvorgang wird der Überschuss an Nickelionen wieder aus der Polymerschütt-schicht entfernt. Der Ablauf der zweiten Fraktion des Bela-dungsvorganges wird zusammen mit der ersten Fraktion des Spülwassers zwischengestapelt und bei der nachfolgenden Beladung des schwachsauren Kationenaustauschers als erste Beladungsfraction verwendet.

[0085] Die Prozesslösung ist in bekannter Weise zusammengesetzt. Beim Neuansatz werden ihr die Ionen des Be-schichtungsmetalls in Form von Nickelsulfat ($6,0 \text{ g Ni}^{2+}/\text{l}$) zugesetzt. Das Reduktionsmittel wird in Form von Natrium-hypophosphit ($17,0 \text{ g H}_2\text{PO}_2^-/\text{l}$) zugegeben. Durch in der Prozesslösung enthaltene organische Säuren wird die Lösung im Bereich pH 4 bis pH 5 gepuffert.

[0086] Zur Abscheidung von Nickel- Phosphorlegierungen auf der Stahloberfläche eines zu beschichtenden Werk-stücks 2 wird mit der in Fig. 1 dargestellten Anlage wie folgt verfahren:

[0087] Die Temperatur der Prozesslösung, welche das zu beschichtende Werkstück 2 umgibt, wird auf 85°C einge-regelt. Metallionen scheiden sich auf der Stahloberfläche des zu beschichtenden Werkstückes 2 ab. Bei der Abscheidung wird auch elementarer Phosphor, der durch Nebenreaktionen aus dem Reduktionsmittel gebildet wird, in die entstehende Metallschicht einlegiert, wodurch eine Nickel-Phosphor-Legierung entsteht. Durch den Redox-Prozess der chemisch-reduktiven Metallabscheidung wird das Reduktionsmittel Natriumhypophosphit zu Natriumorthophosphit oxidiert. Dieser Verbrauch an Reduktionsmittel wird durch Zugabe von Natriumhypophosphit in die Prozesslösung ausgeglichen.

[0088] Bedingt durch die Metallabscheidung sinken auch pH-Wert und der Nickelgehalt in der Prozesslösung. Daher wird der pH-Wert in der Prozesslösung überwacht. Sinkt der pH-Wert der Prozesslösung unter einen festgelegten Wert, z.B. von pH 4,5 auf pH 4,2, dann wird ein Teilstrom der Prozesslösung mit einer Durchflusssgeschwindigkeit $< 5 \text{ m/h}$ durch den schwachsauren Kationenaustauscher 14 geleitet. Dadurch ergibt sich im Ablauf des schwachsauren Katio-nenaustauschers 14 eine Erhöhung des Nickelgehaltes von 5 g/l auf 8 g/l sowie eine Erhöhung des pH-Wertes von 4,2 auf pH-Werte > 5 .

[0089] Über die Kontrolle des pH-Wertes im Ablauf des schwachsauren Kationenaustauschers 14 wird die Funkti-onsfähigkeit des schwachsauren Kationenaustauschers überwacht. Mit zunehmender Metallabgabe wird der schwach-saure Kationenaustauscher in die H^+ -Form überführt, weshalb der pH-Wert im Ablauf des Kationenaustauschers fällt. Wenn sich der pH-Wert im Ablauf des schwachsauren Kationenaustauschers dem pH-Wert der Prozesslösung nähert (in diesem Fall pH 4,5) fällt, wird der Kationenaustauscher für einen erneuten Einsatz wieder, wie eingangs beschrieben, in die Nickelbeladung überführt.

[0090] Bei der Metallbeschichtung treten durch die hohen Behandlungstemperaturen Verdunstungsverluste in der Prozesslösung auf. Diese Verdunstungsverluste werden ausgeglichen, in dem Spüllösung aus dem Spülsystem 3, durch die in Fig. 1 durch einen Pfeil dargestellte Leitung, aus dem rechten Spülbad in die Prozesslösung zugeführt wird, da in diesem Behälter die Konzentration der Spülwasserinhaltsstoffe am höchsten ist.

In der nachfolgenden Tabelle werden Versuchsparmeter aufgeführt, die bei dem beschriebenen Vergleichsversuch erhalten wurden.

	Neuansatz	nach 5,5 MTO	nach 8 MTO	Vergleichsversuch nach 5,5 MTO
5	Ni ²⁺	6,0 g/l	6,0 g/l	5,5 g/l
	Na ⁺	6,0 g/l	48,7 g/l	68,1 g/l
	H ₂ PO ₂ ⁻	17,0 g/l	20,0 g/l	24,0 g/l
10	H ₂ PO ₃ ⁻	0,0 g/l	150,3 g/l	218,5 g/l
	SO ₄ ²⁻	9,8 g/l	<10 g/l	<10 g/l
	organ. Säuren	45 g/l	45 g/l	45 g/l
	pH-Wert	4,5	4,8	5,0
15	Temperatur	85 °C	90 °C	90 °C
	Abscheidegeschwindigkeit	12 bis 14 µgm/h	10 µm/h	< 5 µm/h

[0091] Im Vergleichsversuch (siehe rechte Spalte der Tabelle) steigt der Salzgehalt in der Prozesslösung durch die eingetragenen bzw. gebildeten Fremdstoffe (insbesondere Na⁺, SO₄²⁻, H₂PO₃⁻) bereits nach einem Metaldurchsatz von 5,5 MTO auf hohe Werte an, so dass zu diesem Zeitpunkt die Abscheidegeschwindigkeit bei 90 °C auf Werte < 5 µm/h absinkt und die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten nicht mehr den Anforderungen entsprechen.

[0092] Bei dem erfindungsgemäßen Einsatz des schwachsauren Kationenaustauschers 14 (siehe die beiden mittleren Spalten der Tabelle) steigt jedoch der SO₄²⁻-Gehalt der Prozesslösung mit steigendem Metaldurchsatz nicht an, da die Nickelionen ohne störendes SO₄²⁻ in die Prozesslösung eingebracht werden. Im Gegensatz zum Vergleichsversuch steigt der Na⁺-Gehalt hier erheblich langsamer an, da die Einstellung des pH-Werts ohne Zugabe von NaOH in die Prozesslösung erfolgt. Durch den Einsatz des schwachsauren Kationenaustauschers 14 kann die Prozesslösung durch den langsameren Anstieg des Fremdstoffgehaltes bis zu einem Metaldurchsatz von ca. 8 MTO verwendet werden. Die Nutzungsdauer der Prozesslösung wird durch den erfindungsgemäßen Einsatz des schwachsauren Kationenaustauschers 14 somit beinahe verdoppelt.

[0093] Fig. 2 zeigt ein Schema einer Anlage zur chemisch-reduktiven Metallbeschichtung mit einem schwachsauren Kationenaustauscher 14, der über einen Wärmetauscher 4 mit dem Beschichtungsbehälter 1 verbunden ist. In Bezug auf den Beschichtungsbehälter 1 und das Spülsystem 3 ist diese Anlage entsprechend der Anlage aus Fig. 1 aufgebaut. Als weitere Komponenten enthält diese Anlage einen Vorlagebehälter 5 und einen Stapelbehälter 13, die jeweils über den Wärmetauscher 4 mit dem Beschichtungsbehälter 1 verbunden sind.

[0094] Der schwachsaure Kationenaustauscher 14 entspricht in seinem Aufbau dem aus Fig. 1. Im Unterschied zu Fig. 1 ist er jedoch in dieser Anlage nicht direkt mit dem Beschichtungsbehälter 1 verbunden, sondern mit seinem Zulauf mit dem Vorlagebehälter 5 und mit seinem Ablauf mit dem Stapelbehälter 13.

[0095] Zur Metallbeschichtung in dieser Anlage wird prinzipiell, wie zu Fig. 1 beschrieben, verfahren. Der schwachsaure Kationenaustauscher 14 wird jedoch hier mit abgekühlter Prozesslösung beladen. Dazu wird ein Volumenstrom der Prozesslösung über den Wärmetauscher 4 geleitet und in diesem von der Behandlungstemperatur von 85 °C auf Temperaturen <50 °C abgekühlt. Diese abgekühlte Lösung wird in dem Vorlagebehälter 5 gesammelt, und aus diesem über den schwachsauren Kationenaustauscher 14 geleitet. Durch den schwachsauren Kationenaustauscher 14 erfolgt in Analogie zu Fig. 1, eine Anreicherung der behandelten Lösung mit Nickelionen und eine Anhebung des pH-Wertes. Die behandelte Lösung wird im Stapelbehälter 13 gesammelt und über den Wärmetauscher 4 wieder dem Beschichtungsbehälter 1 zugeführt.

[0096] Durch den Einsatz des Wärmetauschers 4 wird der schwachsaure Kationenaustauscher 14 mit einer abgekühlten Prozesslösung beaufschlagt, was die Gefahr einer chemisch-reduktiven Metallabscheidung auf dem Kationenaustauscherpolymer deutlich vermindert.

Aufstellung der verwendeten Bezugszeichen:

[0097]

- 1 Beschichtungsbehälter
- 2 zu beschichtendes Werkstück

3	(mehrstufiges) Spülsystem
4	Wärmetauscher
5	5 Vorlagebehälter für zu reinigende Prozesslösung
13	Stapelbehälter für gereinigte Prozesslösung
14	schwachsaurer Kationenaustauscher zur Nachdosierung des Beschichtungsmetalls
15	starksaurer Kationenaustauscher zur Reinigung der Prozesslösung
16	Regenerierbehälter
15	H ₂ O Frischwasser
	NaH ₂ PO ₂ Reduktionsmittel

Patentansprüche

- Verfahren zur Verlängerung der Nutzungsdauer einer Prozesslösung für die chemisch-reduktive Metallabscheidung, bei dem das bei der Metallabscheidung verbrauchte Reduktionsmittel sowie Ionen des Beschichtungsmetalls nachdosiert und der pH-Wert der Prozesslösung eingestellt werden, wobei die Nachdosierung der Ionen des Beschichtungsmetalls und die pH-Wert-Einstellung mit Hilfe mindestens eines mit Ionen des Beschichtungsmetalls beladenen schwachsauren Kationenaustauschers (14) erfolgt, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert der Prozesslösung überwacht wird, dass bei Absinken des pH-Wertes der Prozesslösung ein Teil der Prozesslösung, gegebenenfalls nach Verdünnung, durch den schwachsauren Kationenaustauscher (14) geleitet wird und die durch den schwachsauren Kationenaustauscher (14) aufbereitete Lösung der Prozesslösung direkt wieder zugeführt wird, dass über die Kontrolle des pH-Wertes im Ablauf des schwachsauren Kationenaustauschers (14) die Funktionsfähigkeit des schwachsauren Kationenaustauschers überwacht wird, dass bei Annäherung des pH-Wertes im Ablauf des schwachsauren Kationenaustauschers an den pH-Wert der Prozesslösung, der Kationenaustauscher für einen erneuten Einsatz wieder mit Ionen des Beschichtungsmetalls beladen wird.
- Vorrichtung zur Verlängerung der Nutzungsdauer einer Prozesslösung für die chemisch-reduktive Metallabscheidung, bestehend aus mindestens einem schwachsauren Kationenaustauscher (14) zum Einsatz für die pH-Wert-Einstellung und Nachdosierung von Ionen des Beschichtungsmetalls in einer Anlage für die chemisch-reduktive Metallabscheidung, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorrichtung Elemente zur Kreislaufführung der Prozesslösung oder abgekühlter oder vorbehandelter Prozesslösung durch den schwachsauren Kationenaustauscher (14) aufweist, dass der schwachsaure Kationenaustauscher (14) mit seinem Zulauf mit mindestens einem Behälter, der Prozesslösung, verdünnte Prozesslösung oder abgekühlte Prozesslösung oder vorbehandelte Prozesslösung enthält, verbunden ist, dass der schwachsaure Kationenaustauscher (14) mit seinem Ablauf direkt mit mindestens einem Behälter, der Prozesslösung enthält, verbunden ist, dass die Vorrichtung Messvorrichtungen zur Überwachung des pH-Werts der Prozesslösung und des pH-Werts im Ablauf des schwachsauren Kationenaustauschers (14) aufweist.
- Vorrichtung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der oder die Ionenaustauscher (14, 15) Säulenaustauscher sind, die mindestens ein festes, wasserunlösliches, organisches oder anorganisches Ionenaustauschermaterial enthalten und im Gleich- oder Gegenstrom regeneriert werden können.
- Vorrichtung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der oder die Ionenaustauscher (14, 15) jeweils Teil eines Filter- oder Membranapparates sind, welcher mindestens ein regenerierbares, organisches oder anorganisches Ionenaustauschermaterial enthält.
- Vorrichtung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der oder die Ionenaustauscher (14, 15) jeweils aus einem Behälter besteht, der eine mit der Prozesslösung nicht mischbare Flüssigkeit, in der ein Ionenaustauschermaterial verteilt ist, enthält.

6. Anlage für die chemisch-reduktive Metallabscheidung, bestehend aus mindestens einem Beschichtungsbehälter (1), einem Spülsystem (3) und zugehöriger Peripherie, wie z. B. Pumpen, Ventile, Messvorrichtungen für pH-Wert, Leitfähigkeit, Temperaturen, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie mindestens eine Vorrichtung zur Verlängerung der Nutzungsdauer einer Prozesslösung für die chemisch-reduktive Metallabscheidung nach Anspruch 2 enthält.
7. Anlage nach Anspruch 6, mit mindestens einer Vorrichtung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zulauf und der Ablauf des schwachsauren Kationenaustauschers (14) und/oder des starksauren Kationenaustauschers (15) direkt oder über einen Wärmetauscher (4) mit dem Beschichtungsbehälter (1) verbunden sind.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

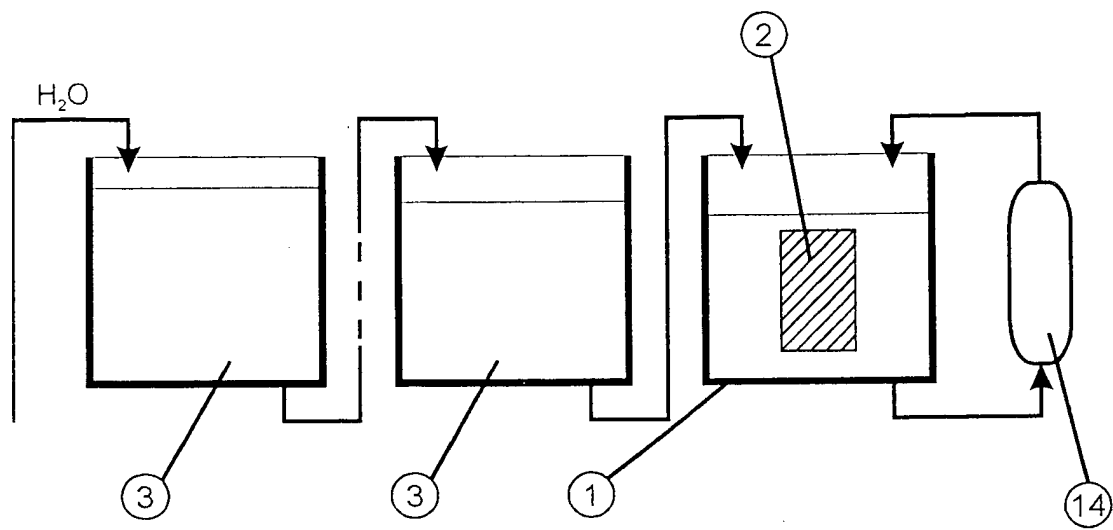


Fig. 1

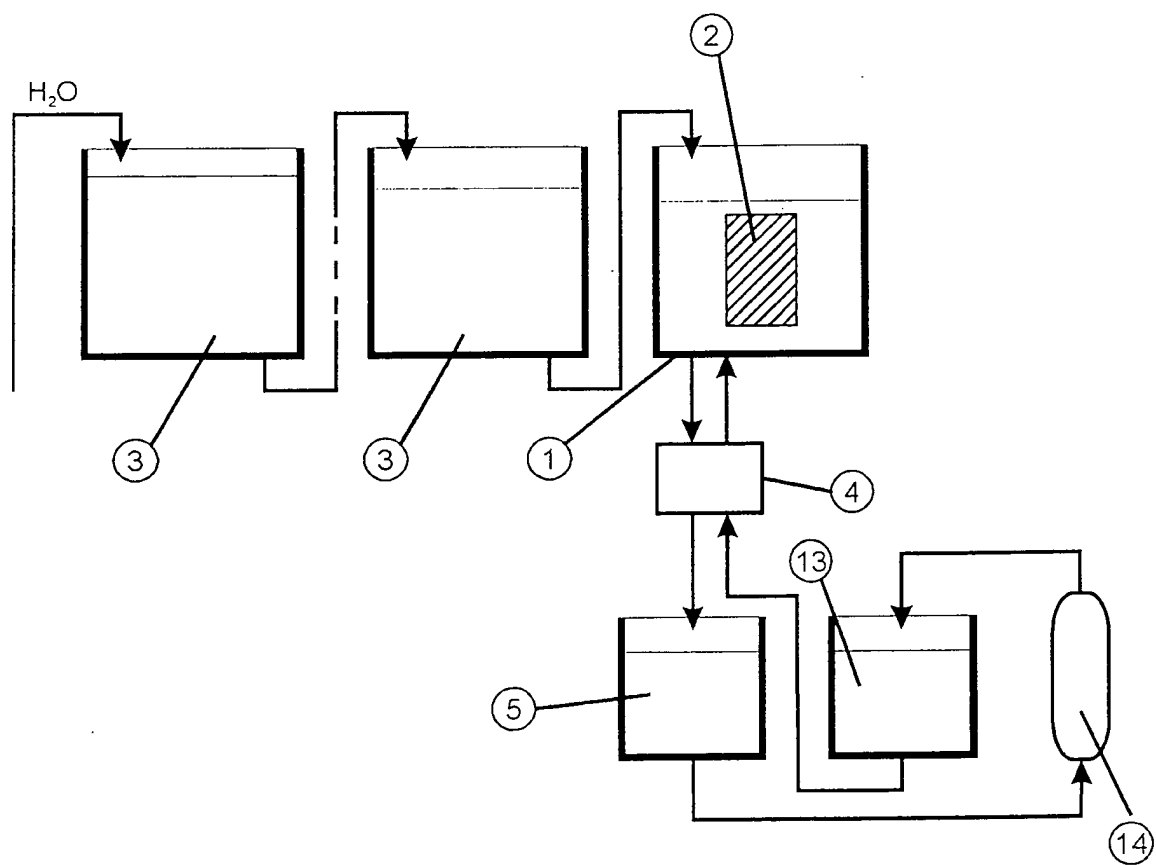


Fig. 2

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 2726968 A [0008]
- US 2726969 A [0008] [0008]
- DD 36889 [0009] [0010] [0011] [0012] [0012] [0013] [0013] [0014]