



(11) **EP 2 045 364 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
08.04.2009 Patentblatt 2009/15

(51) Int Cl.:
C25D 3/02 ^(2006.01) **C25D 5/24** ^(2006.01)
C25D 5/42 ^(2006.01) **C25D 3/40** ^(2006.01)
C25D 3/40 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08016260.5**

(22) Anmeldetag: **16.09.2008**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA MK RS

(30) Priorität: **05.10.2007 DE 102007048043**

(71) Anmelder: **ENTHONE, INCORPORATED**
West Haven, CT 06516 (US)

(72) Erfinder:
• **Möbius, Andreas, Prof., Dr.**
41564 Kaarst (DE)
• **Wandner, Karl-Heinz, Dr.**
51789 Lindlar (DE)
• **Werner, Christoph, Dr.**
40597 Düsseldorf (DE)

(74) Vertreter: **Stenger, Watzke & Ring**
Intellectual Property
Am Seestern 8
40547 Düsseldorf (DE)

(54) **Galvanische Abscheidung von Metallschichten auf Magnesium- oder Magnesiumlegierungsoberflächen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur galvanischen Beschichtung von Magnesium- oder Magnesiumlegierungsoberflächen. Zur Abscheidung unterschiedlicher Metallschichten aus Magnesium- oder Magnesiumlegierungsoberflächen wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren vorgeschlagen, die zu beschichtenden Oberflächen bis zur Abscheidung einer ersten Metallschicht auf den Oberflächen diese ausschließlich mit Prozesslösungen und Spüllösungen in

Kontakt zu bringen, welche einen pH-Wert > pH 7 aufweisen. Es hat sich herausgestellt, dass bei Vermeidung der Kontaktierung der zu beschichtenden Oberflächen mit Prozesslösungen mit einem pH-Wert ≤ 7 Metallschichten auf eine Vielzahl von Magnesium- oder Magnesiumlegierungsoberflächen mit gutem Abscheideergebnis haftfest abgeschieden werden können.

EP 2 045 364 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Metallschichten auf Magnesium- oder Magnesiumlegierungsoberflächen.

[0002] Magnesium wird in den letzten Jahren und Jahrzehnten verstärkt im Bereich der Automobilindustrie, des kommerziellen Flugzeugbaus und der Elektronikindustrie eingesetzt. Insbesondere bei der Herstellung hochwertiger Produkte werden Magnesium bzw. Magnesiumlegierungen verwendet, um Gewicht zu sparen. Hierbei haben Magnesium bzw. Magnesiumlegierungen gegenüber anderen Leichtmetallen den Vorteil, über hervorragende Gusseigenschaften zu verfügen, so dass sowohl Spritz- als auch Druckgussteile aus entsprechenden Magnesiumlegierungen oder aus Magnesium mit sehr guten Festigkeitseigenschaften hergestellt werden können. Insbesondere die Herstellung von Bauteilen mittels Magnesium-Spritzguss scheint dabei auch in Zukunft von größerem Interesse insbesondere im Bereich der Automobilindustrie zu sein. Beim Spritzgießen von Magnesium bzw. Magnesiumlegierungen werden diese nicht bis zum vollständigen Aufschmelzen erwärmt, sondern nur bis etwa 100° unter dem Schmelzpunkt erhitzt. Hierbei wird dann ein thixotroper Zustand des Magnesiums erreicht, in welchem es sich entsprechend spritzgießen lässt.

[0003] Für dekorative und funktionelle Anwendungen müssen jedoch die mittels entsprechender Gussverfahren hergestellten Substrate in der Regel oberflächenvergütet werden. Dies kann zum einen dem Korrosionsschutz der Magnesium- bzw. Magnesiumlegierungsoberfläche dienen, zum anderen können entsprechend glänzende oder matte Dekoroberflächen mittels Abscheidung von Metallschichten auf der Oberfläche erzeugt werden.

[0004] Im Bereich der galvanischen und stromlosen Beschichtungsverfahren werden derzeit am Markt neben klassischen galvanischen Beschichtungsverfahren wie dem Abscheiden von Kupfer, Nickel, Chrom, Zinn und dergleichen Anodisierverfahren, Plasmaverfahren oder Konversionsbeschichtungen wie beispielsweise die Chromatierung angeboten.

[0005] Für die Anwendung bei dekorativen Oberflächen eignen sich zurzeit nur galvanische Beschichtungsverfahren. Die zuvor erwähnten Anodisierverfahren und Konversionsbeschichtungen dienen lediglich als Korrosionsschutz und Grundlage für eine anschließende Beschichtung, beispielsweise durch Lackieren.

[0006] Galvanische Verfahren zur Beschichtung von Magnesium bzw. Magnesiumlegierungen sind bereits seit Jahren bekannt. So werden beispielsweise in Modern Electroplating von F. A. Lowenheim, Wiley & Sons, London, 1974 Verfahren zur galvanischen oder stromlosen Beschichtung von Magnesium und Magnesiumlegierungen vorgestellt.

[0007] Ein grundsätzliches Problem bei der Beschichtung von Magnesium oder Magnesiumlegierungen ist der sich auf der Substratoberfläche bildende Oxidfilm, welcher im Stand der Technik durch entsprechende Vorbehandlungen entfernt werden muss.

[0008] So sind beispielsweise aus dem genannten Stand der Technik zur Entfernung der Oxidschicht Vorbehandlungen (Aktivierungen) mittels einer ammoniumchlorwasserstoffhaltigen Phosphorsäurelösung bekannt. In anderen Verfahren werden die zu beschichtenden Magnesium- bzw. Magnesiumlegierungsoberflächen mit Chlorwasserstoffsäure aktiviert.

[0009] In der Industrie häufig verwendete Magnesiumlegierungen sind solche vom Typ AZ31 bis AZ91, wobei AZ für die zulegierten Aluminium und Zink steht und die nachgestellte Zahl angibt, wie hoch der Anteil dieser Zulegierung am Magnesium ist.

[0010] Allen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren ist gemein, dass sie jeweils nur für bestimmte Magnesiumlegierungen hinreichende Beschichtungsergebnisse zeigen. Darüber hinaus sind vielfach Porenbildungen bei der Galvanisierung von Magnesium zu beobachten, welche zu Schichtabplatzungen der aufgetragenen Metallschichten führen können.

[0011] Es ist daher die **Aufgabe** der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur galvanischen Beschichtung von Magnesium- oder Magnesiumlegierungen anzugeben, welches für eine Vielzahl von unterschiedlichen Magnesiumlegierungen zu einem hinreichenden Beschichtungsergebnis führt und die aus dem Stand der Technik bekannte Porenbildung vermeidet.

[0012] **Gelöst** wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur galvanischen Beschichtung von Magnesium- oder Magnesiumlegierungsoberflächen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die zu beschichtenden Oberflächen während des gesamten Beschichtungsprozesses bis zur vollständigen Bedeckung mit einer Metallschicht des abzuscheidenden Metalls ausschließlich mit Prozesslösungen und Spüllösungen in Kontakt gebracht werden, welche einen pH-Wert $\geq$ pH 7, bevorzugt $\geq$ pH 8 aufweisen.

[0013] Überraschenderweise wurde herausgefunden, dass der Verzicht auf saure Verfahrensschritte zu deutlich verbesserten Abscheideergebnissen führt. So lassen sich bei Verzicht auf saure Prozessschritte eine Vielzahl von unterschiedlichen Magnesiumlegierungen galvanisch beschichten, ohne dass es zu Porenbildung, Blistering oder Ablösungen kommt.

[0014] Durch das Vermeiden von sauren Behandlungslösungen wird verhindert, dass Magnesium aus der Oberfläche der zu beschichtenden Substrate herausgelöst wird. Hierdurch verringert sich auch der Bedarf an Einbauten, wie er beispielsweise bei der galvanischen Beschichtung insbesondere von hochlegierten Magnesiumlegierungen wie beispielsweise AZ91 besteht.

[0015] Besonders gut funktioniert das Verfahren auf der Magnesiumlegierung AU-LITE. Hier kann auf die Einebnung beinahe gänzlich verzichtet werden.

[0016] In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens unterteilt sich dieses in drei Verfahrensschritte. Diese Verfahrensschritte sind:

- Reinigen des zu beschichtenden Substrats aus Magnesium oder einer Magnesiumlegierung;
- Beizen des zu beschichtenden Substrats mit einer Zinkatbeize;
- Aufbringen einer ersten Metallschicht auf das Substrat.

[0017] Die Reinigung des zu beschichtenden Substrats kann mit Hilfe einer Heißentfettung erfolgen. Hierbei wird das zu reinigende Substrat bei einer Temperatur von ca. 70 - 80°C für 10 Minuten mit einer geeigneten Entfetterlösung behandelt. Hierbei ist insbesondere die Kombination unterschiedlicher Entfetter vorgesehen, wobei die Auswahl der einzusetzenden Entfetter in Abhängigkeit der auf den zu beschichtenden Substraten bzw. Substratoberflächen vorhandenen Verschmutzungen erfolgt. Grundsätzlich handelt es sich bei den einzusetzenden Entfetttern jedoch um alkalische Entfetter.

[0018] Um eine hinreichende Entfernung der anhaftenden Verschmutzungen von den Substratoberflächen zu erreichen, kann erfindungsgemäß der Einsatz eines Kavitec-Modulus oder von Eduktordüsen vorgesehen sein. Bei Kavitec-Systemen handelt es sich um Hochdruckwasserdüsen, welche die Abreinigung durch Kavitationseffekte unterstützen.

[0019] Zur Entfernung grober Verschmutzungspartikel aus den Entfetttern oder Entfetterlösungen kann der Einsatz von entsprechenden Filtersystemen erfindungsgemäß vorgesehen sein.

[0020] Im Anschluss an die zuvor beschriebene Reinigung der Substratoberfläche erfolgt nach einem optionalen Spülschritt in der hier beschriebenen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Behandlung der Substratoberfläche mit einer alkalischen, zyanidfreien Haftbeize. In einer Ausgestaltung der Erfindung ist eine solche Haftbeize eine Zinkatbeize, welche neben Natriumpyrophosphat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$) Zinksulfat, Natriumcarbonat und Natriumchlorid geeignete Netzmittel zur Herabsetzung der Oberflächenspannung der Zinkatbeize aufweist. Die beschriebene erfindungsgemäß einzusetzende Zinkatbeize weist einen photometrisch bei 30°C bestimmten pH-Wert im Bereich zwischen pH 10 und 11, bevorzugt im Bereich zwischen pH 10 und 10,5 auf.

[0021] Die zu behandelnde Substratoberfläche des zu beschichtenden Magnesium- oder Magnesiumlegierungssubstrates wird mit der Zinkatbeize bei einer Temperatur zwischen 60 und 80°C, bevorzugt zwischen 65 und 75°C kontaktiert. Die Expositionszeit beträgt hierbei zwischen 5 und 15 Minuten, bevorzugt zwischen 9 und 11 Minuten.

[0022] Ein Beispiel für eine erfindungsgemäß einzusetzende Zinkatbeize ist im Folgenden angegeben:

Zinkatbeize: 100 - 300 g/l Natriumpyrophosphat $\times 10 \text{ H}_2\text{O}$
 25 - 75 g/l Zinksulfat $\times 7 \text{ H}_2\text{O}$
 3 - 6 g/l Natriumcarbonat
 2 - 5 g/l Natriumchlorid
 0,5 - 3 g/l Netzmittel

[0023] In der zuvor beschriebenen Zinkatbeize kann vorteilhafterweise als Netzmittel ein als Nonpitter 62 A bekanntes Netzmittel oder ein als EnPREP TTM WA bekanntes Netzmittel eingesetzt werden. Darüber hinaus können Kombinationen unterschiedlicher Netzmittel eingesetzt werden.

[0024] Es hat sich herausgestellt, dass besonders gute Abscheideergebnisse erhalten werden, wenn die Oberflächenspannung der erfindungsgemäß eingesetzten Zinkatbeize $\leq 55 \text{ mN/m}$ ist. Hierbei wird die angegebene Oberflächenspannung als dynamische Oberflächenspannung mittels eines Blasendrucktensiometers bestimmt. Als Blasenlebensdauer für diese Bestimmung werden $\leq 500 \text{ ms}$ zugrunde gelegt. Ein geeignetes Messgerät zur Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung ist das Scienceline T60 der Sita-Messtechnik GmbH.

[0025] Durch die Behandlung mit einer entsprechenden Zinkatbeize bildet sich auf der zu beschichtenden Magnesium- oder Magnesiumlegierungsoberfläche eine haftvermittelnde Zinkatschicht aus.

[0026] Im Anschluss an die zuvor beschriebenen Behandlung der Oberfläche mit einer als Haftbeize dienenden Zinkatbeize erfolgt in dem hier beispielhaft beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren unter optionaler Zwischenschaltung eines Spülschrittes anschließend eine Abscheidung einer ersten Metallschicht auf der zu beschichtenden Substratoberfläche. Hierbei können unterschiedliche galvanisch abgeschiedene Metallschichten wie beispielsweise Kupfer-, Nickel- oder Chromschichten vorgesehen sein. Nachfolgend wird beispielhaft die Abscheidung einer Kupferschicht auf dem in der zuvor beschriebenen Art vorbehandelten Magnesium- bzw. Magnesiumlegierungssubstrat beschrieben.

[0027] Die mit einer Zinkatschicht in der vorbeschriebenen Weise zu beschichtende Substratoberfläche des Magne-

sium- oder Magnesiumlegierungssubstrates wird mit einem zyanidischen Glanzkupferelektrolyten, beispielsweise einem Elektrolyten des Typs CUPRALYTE 1545 der Enthone Inc. bei einer Temperatur zwischen 40 und 55°C kontaktiert. Zur Abscheidung der Kupferschicht wird eine Stromdichte zwischen 0,5 und 2,0 A/dm² eingestellt. Hierbei ist erfindungsgemäß bei der Verwendung von Platten- oder Knüppelanoden eine geringere Stromdichte vorzusehen, als bei der

Verwendung von Kupferstücken in entsprechenden Anodenkörben.
[0028] Die anzulegende Spannung liegt in Abhängigkeit der verwendeten Anoden sowie der zu beschichtenden Substrate bzw. Substratoberflächen in einem Bereich zwischen 2,0 und 12,0 Volt. Der in der hier beschriebenen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte zyanidische Kupferelektrolyt weist einen photometrisch bestimmten pH-Wert im Bereich zwischen pH 11,0 und pH 12,0 auf.

[0029] Die Konzentration an Kupfer in dem erfindungsgemäß einzusetzenden Kupferelektrolyten beträgt dabei zwischen 20 g/l und 50 g/l. Die Konzentration an freiem Kaliumcyanid in dem hier einzusetzenden zyanidischen Kupferelektrolyten liegt zwischen 20 g/l und 35 g/l. Darüber hinaus weist der Elektrolyt einen maximalen Kaliumcarbonat von 120 g/l auf. Die Dichte eines wie zuvor beschriebenen Elektrolyten liegt bei ca. 1,15 g/cm³.

[0030] Zur Regenerierung des eingesetzten Kupferelektrolyten kann dieser erfindungsgemäß mit Kupfer(1)-Cyanid ergänzt werden, um aus dem Elektrolytenverbrauch das Kupfer zu ersetzen. Hierbei werden ca. 1,4 g/l Kupfer(1)-Cyanid pro 1 g/l zu ergänzenden Kupfergehalt benötigt. Zur Einstellung des Gehaltes an freiem Kaliumcyanid kann in dem hier eingesetzten Elektrolyten eine Zudosierung von Kaliumcyanid in einer Größenordnung von ca. 2 g pro g ergänzten Kupfers vorgesehen sein.

[0031] Aus einem wie zuvor beschriebenen Kupferelektrolyten können auf den in der zuvor beschriebenen Weise vorbehandelten Substratoberflächen der Magnesium- oder Magnesiumlegierungssubstrate Kupferschichten mit einer Abscheidegeschwindigkeit in der Größenordnung von ca. 0,4 µm/min bei einer eingestellten Stromdichte von 1 A/dm² abgeschieden werden.

[0032] Die abgeschiedenen Kupferschichten sind haftfest und zeigen einen gleichmäßigen Glanz.

[0033] Auf die so abgeschiedenen Kupferschichten können erfindungsgemäß weitere Metallschichten aufgebracht werden, wobei die anschließende Abscheidung von Metallschichten sowohl in sauren als auch in basischen Beschichtungselektrolyten erfolgen kann, insofern die darunter liegende Magnesium- oder Magnesiumlegierungsschicht vollständig mit einer entsprechenden Kupferschicht bedeckt ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur galvanischen Beschichtung von Magnesium- oder Magnesiumlegierungsoberflächen mit einer Metallschicht,

dadurch gekennzeichnet, dass

die zu beschichtenden Oberflächen während des gesamten Beschichtungsprozesses bis zur vollständigen Bedeckung mit einer Metallschicht des abzuscheidenden Metalls ausschließlich mit Prozesslösungen und Spüllösungen in Kontakt gebracht werden, welche einen pH-Wert $\geq$ pH 7, bevorzugt $\geq$ pH 8 aufweisen.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, aufweisend die Verfahrensschritte:

- Reinigen der zu beschichtenden Oberflächen in einer alkalischen Behandlungslösung;
- Aufbringen einer haftvermittelnden Schicht auf die zu beschichtende Oberfläche mittels einer alkalischen Haftbeize;
- Abscheiden einer ersten Metallschicht auf der gereinigten und mit einer haftvermittelnden Schicht versehenen Oberfläche mittels galvanischer Verfahren aus einem alkalischen Elektrolyten.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zur Abscheidung einer haftvermittelnden Schicht eingesetzte Haftbeize eine dynamische Oberflächenspannung $\leq$ 55 mN/m bei einer Blasenlebensdauer $\leq$ 500 ms aufweist.

4. Verfahren gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zur Abscheidung einer haftvermittelnden Schicht eingesetzte Haftbeize wenigstens ein Netzmittel aus der Gruppe bestehend aus Nonpitter 62 A und EnPREP TTN WA aufweist.

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 Nicht-Patentliteratur

- **VON F. A. LOWENHEIM.** Modern Electroplating. Wiley & Sons, 1974 [0006]