



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
12.05.2010 Patentblatt 2010/19

(51) Int Cl.:
C25D 3/22 (2006.01) C25D 21/22 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09014111.0**

(22) Anmeldetag: **11.11.2009**

(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 MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA RS

(71) Anmelder: **Enthone, Inc.**
West Haven, CT 06516 (US)

(72) Erfinder: **Fuhrmann, Axel, Dr.**
40754 Langenfeld (DE)

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

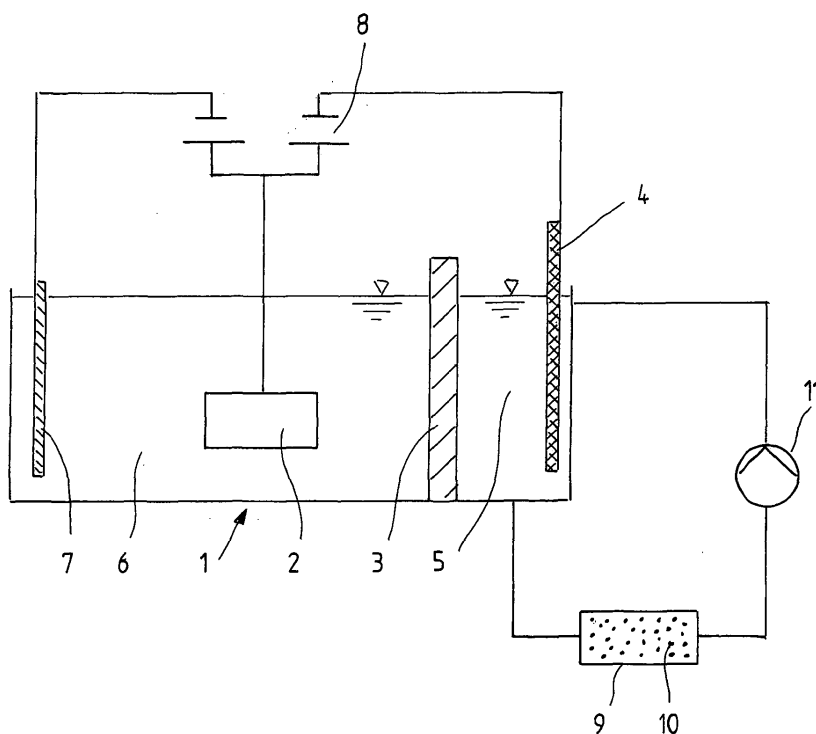
(30) Priorität: **11.11.2008 DE 102008056776**

(54) **Galvanisches Bad und Verfahren zur Abscheidung von zinkhaltigen Schichten**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein galvanisches Bad sowie ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung einer zinkhaltigen Schicht auf einer Substratoberfläche. Erfindungsgemäß ist es vorgesehen, dass das galvanische Bad in wenigstens zwei Zellräume unterteilt ist, wobei die Unterteilung mittels einer Kationen-

austauschmembran erfolgt und ein Zellraum einen sauren Abscheide-Elektrolyten aufnimmt und der weitere Zellraum einen neutralen oder sauren Anolyten aufnimmt. Der saure Anolyt wird hierbei aus dem ihn aufnehmenden Zellraum zumindest teilweise abgeführt und mittels einer Kationenaustauscheinrichtung um in ihm enthaltene Fremdmetallionen abgereichert.

Fig.1



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein galvanisches Bad sowie ein Verfahren zur Abscheidung von zinkhaltigen Schichten auf Substratoberflächen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein galvanisches Bad sowie ein Verfahren zur Abscheidung von zinkhaltigen Schichten aus einem sauren Abscheide-Elektrolyten.

[0002] Die Abscheidung von zinkhaltigen Schichten auf Substratoberflächen findet weitverbreitete Anwendung in vielen Bereichen der Technik. Zinkhaltige Schichten zeichnen sich insbesondere durch ihre hohe Korrosionsbeständigkeit aus. Aufgrund des Aussehens der erhaltenen Zinkbeschichtungen werden Zinkschichten oder zinkhaltige Schichten weniger im Bereich der dekorativen Beschichtungen, als vielmehr im Bereich der funktionalen Beschichtungen eingesetzt. So ist es beispielsweise üblich, Kleinteile wie beispielsweise Schrauben, Muttern, Unterlegscheiben, vorgefertigte Konstruktionselemente wie Winkel-bleche oder Verbindungsbleche und dergleichen in großer Stückzahl zu beschichten. Vielfach werden die Kleinteile dazu in sogenannten Trommelkörben in entsprechende Abscheidebäder getaucht und es wird zwischen dem Abscheidekorb und einer Anode ein Abscheidestrom angelegt.

[0003] Oft wird neben Zink ein weiteres Metall abgeschieden, wodurch die erhaltenen Eigenschaften der abgeschiedenen zinkhaltigen Schicht beeinflusst werden können. Insbesondere können das Aussehen, die Korrosionsbeständigkeit, sowie die mechanischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten durch entsprechende Legierungsabscheidungen beeinflusst werden. So ist es beispielsweise aus der DE 103 06 823 A1 bekannt, Zink-Mangan-Legierungen abzuscheiden. In der DE 101 46 559 wird die galvanische Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungen beschrieben.

[0004] Aus der DE 195 38 419 A1 ist es bekannt, Eisen, Cobalt und Nickel als Legierungsmetalle neben Zink mit abzuscheiden.

[0005] Ein Problem bei der galvanischen Abscheidung von zinkhaltigen Schichten auf Substratoberflächen aus sauren zinkhaltigen Elektrolyten ist, dass es bei der Verwendung von sich auflösenden Zink-Anoden zur Ausbildung von Ablagerungen auf der Anodenoberfläche kommt, welche diese passivieren und den Produktionszyklus nachteilig beeinflussen. Durch diese Ablagerungen kann auch die Effektivität der galvanischen Abscheidung herabgesetzt werden.

[0006] Diese, auch als Zementation bekannten Effekte zu vermeiden ist eine der Aufgaben der vorliegenden Erfindung. Darüber hinaus ist es die **Aufgabe** der vorliegenden Erfindung, allgemein die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Abscheidung von zinkhaltigen Schichten auf Substratoberflächen zu verbessern.

[0007] **Gelöst** wird diese Aufgabe durch ein galvanisches Bad zur Abscheidung einer zinkhaltigen Schicht

auf einer Substratoberfläche, aufweisend einen ersten Zellraum, welcher einen sauren Abscheide-Elektrolyten aufnimmt, sowie einen zweiten Zellraum, welcher einen neutralen oder sauren Anolyten aufnimmt, wobei der erste Zellraum von dem zweiten Zellraum durch eine für Kationen durchlässige Membran getrennt ist und wobei in dem den Anolyten aufnehmenden Zellraum eine sich auflösende Zink-Anode angeordnet ist, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass der den Anolyten aufnehmende Zellraum in hydraulischer Verbindung mit einer Einrichtung steht, welche etwaige im Anolyten enthaltenden Fremdmetallionen gegen Zinkionen und/oder Protonen austauscht.

[0008] Hinsichtlich des Verfahrens wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung einer zinkhaltigen Schicht auf einer Substratoberfläche gelöst, wobei das zu beschichtende Substrat in einem galvanischen Bad mit einem sauren, zumindest Zinkionen enthaltenden Abscheide-Elektrolyten in Kontakt gebracht wird und zwischen dem Substrat und wenigstens einer Anode ein Strom angelegt wird, welcher geeignet ist, die Abscheidung einer zinkhaltigen Schicht auf der Substratoberfläche zu induzieren, wobei das galvanische Bad in wenigstens zwei Zellen unterteilt wird und die Zellen voneinander durch eine für Kationen durchlässige Membran getrennt werden, wobei eine Zelle den sauren Abscheide-Elektrolyten und die zweite Zelle einen neutralen oder sauren zinkionenhaltigen Anolyten aufnimmt und wobei in der den Anolyten aufnehmenden Zelle eine sich auflösende Zink-Anode angeordnet wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass der saure Anolyt zumindest teilweise aus dem ihn aufnehmenden Zellraum abgeführt und über eine Einrichtung geleitet wird, in welcher etwaige Fremdmetallionen gegen Zinkionen und/oder Protonen ausgetauscht werden.

[0009] Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die Unterteilung eines galvanischen Bades in einen den Abscheide-Elektrolyten aufnehmenden Raum und einen Anolytraum, welche voneinander durch eine Kationenaustauschmembran getrennt sind, geeignet ist, die aus dem Stand der Technik bekannten Probleme zu überwinden, sofern zumindest ein Teilstrom des Anolyten abgeleitet und über eine Einrichtung geleitet wird, in welcher etwaige Fremdmetallionen gegen Zinkionen und/oder Protonen ausgetauscht werden.

[0010] Erfindungsgemäß kann die Einrichtung, in welcher etwaige im Anolyten enthaltene Fremdmetallionen ausgetauscht werden beispielsweise ein Fällungsabteil oder ein Kationentauscher sein. Im Fall des Fällungsabteils wird beispielsweise der pH-Wert des Anolyten auf einen Wert angehoben werden, bei welchem die etwaig im Anolyten enthaltenen Fremdmetallionen als Hydroxide ausfallen. Der dabei entstandene Niederschlag kann mittels Sedimentation, Filtration, Zentrifugation oder dergleichen abgetrennt werden und der so um etwaige Fremdmetallionen abgereicherte Anolyt wieder in den die Anode aufnehmenden Zellraum zurückgeführt werden. Vor einer Rückführung wird der pH-Wert durch Zu-

gabe einer Säure wieder auf einen entsprechenden sauren pH-Wert eingestellt. Hierdurch werden letztendlich Fremdmetallionen gegen Protonen ausgetauscht.

[0011] In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist die Einrichtung, in welcher etwaige im Anolyten enthaltene Fremdmetallionen gegen andere Kationen ausgetauscht werden ein Kationentauscher, welcher beispielsweise ein geeignetes Kationentauscherharz aufweist. Hierbei können die Fremdmetallionen vorteilhafterweise ohne Eintrag von Anionen in den Anolyten gegen andere Kationen ausgetauscht werden. Bevorzugt können die Fremdmetallionen hierbei gegen Protonen oder Zinkionen ausgetauscht werden.

[0012] In dem erfindungsgemäßen galvanischen Bad dient die für Kationen durchlässige Membran dazu, einen Großteil der im Abscheide-Elektrolyten enthaltenden Fremdmetallionen, wie beispielsweise auch mitabzuscheidenden Ionen der Gruppe bestehend aus Nickel, Cobalt, Mangan oder Eisen, zurückzuhalten, obwohl die Membran im Wesentlichen für diese Ionen ebenfalls durchlässig ist. Ohne an diese Theorie gebunden zu sein geht die Anmelderin davon aus, dass sich das an der Membran einstellende Spannungsgefälle von ca. 1 Volt eine für die im Abscheide-Elektrolyten enthaltenden Fremdmetallionen nur schwer zu überwindende Barriere darstellt. Die dennoch in den Anolyten einwandernden Fremdmetallionen werden über die erfindungsgemäß vorzusehende Einrichtung zum Austausch der Fremdmetallionen abgefangen und bevorzugt gegen Zinkionen und/oder Protonen ausgetauscht. Hierbei dient die Einrichtung nicht nur zum Abfangen von etwaig im Anolyten enthaltenden Fremdmetallionen, sondern auch zur Aufrechterhaltung eines bestimmten Zinkionenniveaus im Anolyten.

[0013] In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen galvanischen Bades weist der Anolyt neben Zinkionen eine Säure und/oder Alkaliionen auf. Geeignete Säuren im Anolyten können beispielsweise Borsäure, Essigsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Aminoessigsäure, Methansulfonsäure, Salzsäure, Schwefelsäure und dergleichen sein. Geeignete Quellen für Zinkionen im Anolyten können lösliche Zinkverbindungen wie beispielsweise Zinkchlorid, Zinksulfat oder auch organische Zinkverbindungen wie beispielsweise Zinkmethansulfonat sein. Geeignete Quellen für Alkaliionen können beispielsweise Alkalisalze wie Natriumfluorid, Natriumchlorid, Natriumbromid, Lithiumchlorid, Lithiumfluorid, Kaliumchlorid, Kaliumfluorid, Kaliumbromid und dergleichen sein.

[0014] Geeignete Membrane zur Trennung der Zellräume sind erfindungsgemäß Kationenaustauschmembranen die für 2-wertige Kationen durchlässig sind, wie beispielsweise perfluorierte Membrane. Des Weiteren sind auch mikroporöse Membranen wie beispielsweise Dialysemembranen zum Einsatz in dem erfindungsgemäßen galvanischen Bad geeignet.

[0015] In der Ausgestaltung der Erfindung, in welcher neben Zink weitere Metalle wie beispielsweise Nickel,

Cobalt, Mangan oder Eisen abgeschieden werden, ist in dem den sauren Abscheide-Elektrolyten aufnehmenden Zellraum eine weitere Anode vorzusehen, welche vorzugsweise aus dem mitabzuscheidenden Metall besteht.

[0016] In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung können sowohl diese zweite Anode, als auch die in dem den Anolyten aufnehmenden Zellraum angeordnete Zink-Anode über einen einzigen Gleichrichter mit dem Substrat elektrisch verbunden sein. Die Einstellung des Abscheideverhältnisses zwischen Zink und dem weiteren abzuscheidenden Metall erfolgt erfindungsgemäß durch Variation der Anolytzusammensetzung. Insbesondere ist hierbei die Variation der Alkalimetallkonzentration maßgeblich, da diese einen wesentlichen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Anolyten und somit auf dessen elektrischen Widerstand besitzt. Hierdurch kann in vorteilhafter Weise auf weitere Gleichrichter verzichtet werden, was hinsichtlich der konstruktiven Ausgestaltung zu einer deutlichen Kostenreduktion führt.

[0017] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung können im galvanischen Bad mehrere getrennte Zellräume zur Aufnahme des Anolyten vorgesehen sein, welche jeweils mit einer Zink-Anode bestückt sind. Die einzelnen Anolyträume sind miteinander hydraulisch verbunden, so dass ein Austausch des Anolyten zwischen den einzelnen Anolyträumen möglich ist. In einer Weiterentwicklung dieser Ausgestaltung wird dabei der Anolyt in einem ersten Anolytraum abgezogen, der Einrichtung zum Austausch etwaiger im Anolyten enthaltenen Fremdmetallionen zugeführt und von dieser zu dem von dem ersten Anolytraum entferntesten Anolytraum zurückgeführt. Hierdurch ist vorteilhafterweise nur eine einzige Einrichtung zum Austausch der Fremdmetallionen vorzusehen.

[0018] In der erfindungsgemäß vorzusehenden Einrichtung zum Austausch etwaiger Fremdmetallionen kann zum Austausch der Fremdmetallionen gegen Zinkionen und/oder Protonen ein Ionenaustauscherharz vorgesehen sein. Geeignete Kationenaustauscher sind bspw. schwachsaure, makroporöse Harze mit chelatbildenden Iminodiessigsäure-Gruppen, die selektiv Schwermetall-Kationen binden. Bei der Auswahl des Ionenaustauscherharzes ist darauf zu achten, dass dieses eine hinreichende Selektivität zum Austausch von zweiwertigen Kationen besitzt und gegenüber einwertigen Kationen im Wesentlichen neutral ist. Die Kationenaustauscherharze werden üblicherweise konditioniert und mittels einer zinkionenhaltigen Lösung, wie beispielsweise einer Zinkchloridlösung, mit Zinkionen beladen. Beim Durchströmen des Anolyten durch die Kationenaustauschereinrichtung werden dann die eventuell im Anolyten enthaltenden Fremdmetallionen von dem Kationenaustauscherharz aufgenommen und gegen Zinkionen ausgetauscht. Hierdurch wird einerseits die Kontaminierung des Anolyten mit Fremdmetallionen nachhaltig vermieden, zum anderen fungiert die Kationenaustauschereinrichtung als eine Art Zinkionenpuffer, wodurch das Zinkionenniveau im Anolyten auf einem gewünschten Niveau gehalten werden kann.

[0019] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung kann es vorgesehen sein, den Austausch der etwaig im Anolyten enthaltenen Fremdmetallionen gegen Zinkionen und/oder Protonen bereits in dem den Anolyten aufnehmenden Zellraum durchzuführen. Hierzu kann es beispielsweise vorgesehen sein, einen mit einem entsprechenden Ionenaustauscherharz gefüllten flüssigkeitsdurchlässigen Beutel oder Hohlkörper in dem Anolyten aufnehmenden Zellraum vorzusehen. Hierdurch kann vorteilhafterweise auf Einrichtungen wie Pumpen oder dergleichen zur Förderung des Anolyten verzichtet werden.

Fig. 1 zeigt die schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen galvanischen Bades,

Fig. 2 zeigt die schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen galvanischen Bades in einer weiteren Ausgestaltung zur Abscheidung von Zink-Mangan-Schichten.

[0020] Fig. 1 zeigt eine Ausgestaltung eines erfindungsgemäßen galvanischen Bades 1, in welchem ein zu beschichtendes Substrat 2 angeordnet ist, wobei das galvanische Bad 1 mittels einer Kationenaustauschmembran 3 in einen Zellraum 5 und einen Zellraum 6 aufgeteilt ist, wobei der Zellraum 5 einen neutralen oder sauren Anolyten und der Zellraum 6 den Abscheide-Elektrolyten aufnimmt. In dem Zellraum 5 ist eine sich auflösende Zink-Anode 4 angeordnet. Im Falle der Mitabscheidung weiterer Metalle wie Nickel, Cobalt, Mangan oder Eisen ist im Zellraum 6 eine zweite Anode 7 vorgesehen, welche aus dem mitabzuscheidenden Metall besteht und vorzugsweise ebenfalls auflösend ausgestaltet ist. Die Anode 4, und im Fall der Mitabscheidung weiterer Metalle auch die Anode 7, sind über Gleichrichter 8 mit dem Substrat 2 elektrisch kontaktiert. Durch Anlegen eines geeigneten Abscheidestromes werden nun Metallionen aus dem Abscheide-Elektrolyten auf dem Substrat 2 abgeschieden. In dem Maße, in dem Zinkionen abgeschieden wurden, lösen sich Zinkionen von der Zinkelektrode 4 und diffundieren aus dem Zellraum 5 durch die Kationenaustauschmembran 3 in den Zellraum 6. Hierdurch wird in dem Zellraum 6 ein gleichbleibendes Zinkniveau erhalten. An der Kationenaustauschmembran 3 entsteht durch die angelegte Abscheidespannung ein Potentialgefälle von ca. 1 Volt, wodurch weitere im Abscheide-Elektrolyten enthaltene Fremdmetallionen, wie beispielsweise Nickel, Cobalt, Mangan oder Eisenionen, im Wesentlichen an einem Durchtritt durch die Kationenaustauschmembran 3 in den Zellraum 5 gehindert werden. Da ein Durchtritt dieser Fremdmetallionen durch die Kationenaustauschmembran 3 jedoch nicht ganz vermieden werden kann und insbesondere bei Abschaltung der Abscheidespannung auch kein Potentialgefälle mehr an der Kationenaustauschmembran 3 anliegt, welches einen Durchtritt der Fremdmetallionen erschwert, sind gewisse Fremdme-

tallkonzentrationen im Zellraum 5 zu erwarten. Um die durch diese Fremdmetallionen hervorgerufenen Zementationseffekte an der Anode 4 zu vermeiden, wird der im Zellraum 5 enthaltende Anolyt mittels geeigneter Förder-
einrichtungen wie beispielsweise einer Pumpe 11 aus dem Zellraum 5 zumindest teilweise abgezogen und über eine Kationenaustauschereinrichtung 9 geleitet, bevor er in den Zellraum 5 zurückgeführt wird. Die Kationenaustauschereinrichtung 9 ist mit einem Kationenaustauscherharz 10 gefüllt, welches in einem vorgelagerten Konditionierungsschritt mit Zinkionen beladen wurde. Die in dem Anolyten enthaltenden Fremdionen werden nun in der Kationenaustauschereinrichtung 9 am Kationenaustauscherharz 10 resorbiert und gegen Zinkionen ausgetauscht.

[0021] Fig. 2 zeigt eine Ausgestaltung des erfindungsgemäßen galvanischen Bades 1, bei welcher neben dem Zellraum 6 ein zweiter Zellraum 12 durch eine Kationenaustauschmembran 13 vom Zellraum 5 abgetrennt ist. Zellraum 12 nimmt hierbei einen weiteren Anolyten, wie beispielsweise einen Mangan-haltigen Anolyten sowie eine Fremdmetallanode 7 auf, welche beispielsweise aus in einem Titankorb aufgenommenen Elektrolytmangan gebildet sein kann. Der Anolyt in Zellraum 12 weist eine Manganionenquelle wie beispielsweise Mangan (II)-sulfat auf und ist mittels geeigneter Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, auf einen pH-Wert < 2 eingestellt. Durch Anlegen einer Spannung zwischen den Anoden 4 und 7 und dem Substrat 2 werden unter Stromfluss Manganionen durch die Kationenaustauschmembran 13 an den Abscheide-Elektrolyten abgegeben.

[0022] Die Erfindung wird nachfolgend an Ausführungsbeispielen erläutert, ohne dass die Erfindung jedoch auf diese Ausführungsbeispiele beschränkt ist.

Beispiel 1: Abscheidung einer Zinknickelschicht

[0023] In einem erfindungsgemäßen galvanischen Bad, wie es in Fig. 1 wiedergegeben ist, wird in dem Zellraum 6 ein Abscheide-Elektrolyt vorgelegt, welcher 40-100 g/l Zinkchlorid,

[0024] 60 - 130 g/l Nickelchlorid-Hexahydrat, 140 - 220 g/l Kaliumchlorid, 10 - 30 g/l Borsäure, 25 g/l Natriumacetat-Trihydrat, 30 g/l Aminoessigsäure, 2 - 12 g/l Natriumsaccharin,

[0025] 0,025 - 0,20 g/l Benzalacetone, 0,006 - 0,01 g/l Orthochlorbenzaldehyd, 0,8 - 1,2 g/l Oktanolethoxylat und 2,5 - 3,2 g/l Kaliumsalz des sulfopropylierten polyalkoxylierten Naphtols enthält. Der pH-Wert der hier beschriebenen Elektrolytzusammensetzung liegt zwischen 5 und 6.

[0026] In dem Zellraum 5 ist ein Anolyt, welcher 120 g/l Zinkchlorid, 215 g/l Kaliumchlorid und 20 g/l Borsäure aufweist, eingefüllt. Die Konzentration der im Anolyten enthaltenden Komponenten kann dabei in einem Bereich zwischen 80 g/l und 500 g/l für Zinkchlorid, 150 g/l bis 300 g/l für Kaliumchlorid und 15 g/l bis 25 g/l für Borsäure variiert werden, wodurch das Abscheideverhältnis zwi-

schen Zink und Nickel auf der Substratoberfläche beeinflusst werden kann.

[0027] In dem Zellraum 5 ist eine sich auflösende Zink-Anode angeordnet, wohingegen im Zellraum 6 eine sich auflösende Nickelanode angeordnet ist. Als zu beschichtendes Substrat sind Schrauben in einer Galvanisiertrummel eingefüllt, wobei die kathodische Kontaktierung über zentral angeordnete Kontaktbolzen erfolgt. Bei einer Temperatur des Abscheide-Elektrolyten von 25°C bis 50°C und einem pH von pH 5 bis pH 6 für den Abscheide-Elektrolyten wird bei einer kathodischen Stromdichte von 0,1 bis 1,5 A/dm² eine Zinknickelschicht mit einer Abscheidegeschwindigkeit bis ca. 0,4 µm pro Minute auf den als Substrat dienenden Schrauben abgeschieden.

Beispiel 2: Abscheidung einer Zinknickelschicht

[0028] In einem erfindungsgemäßen galvanischen Bad, wie es in Fig. 1 wiedergegeben ist, wird in dem Zellraum 6 ein Abscheide-Elektrolyt vorgelegt, welcher 40-100 g/l Zinkchlorid, 60 - 130 g/l Nickelchlorid-Hexahydrat, 140 - 220 g/l Kaliumchlorid, 10 - 30 g/l Borsäure, 25 g/l Natriumacetat-Trihydrat, 30 g/l Aminoessigsäure, 2 - 12 g/l Natriumsaccharin, 0,025 - 0,20 g/l Benzalacetone, 0,006 - 0,01 g/l Orthochlorbenzaldehyd, 0,8 - 1,2 g/l Oktanolethoxylat und 2,5 - 3,2 g/l Kaliumsalz des sulfo-propylieren polyalkoxylierten Naphtols enthält. Der pH-Wert der hier beschriebenen Elektrolytzusammensetzung liegt zwischen 5 und 6.

[0029] In dem Zellraum 5 ist ein Anolyt, welcher 120 g/l Zinkchlorid, 215 g/l Kaliumchlorid und 20 g/l Borsäure aufweist, eingefüllt. Die Konzentration der im Anolyten enthaltenden Komponenten kann dabei in einem Bereich zwischen 80 g/l und 500 g/l für Zinkchlorid, 150 g/l bis 300 g/l für Kaliumchlorid und 15 g/l bis 25 g/l für Borsäure variiert werden, wodurch das Abscheideverhältnis zwischen Zink und Nickel auf der Substratoberfläche beeinflusst werden kann.

[0030] In dem Zellraum 5 sind sich auflösende Zink-Pellets in einem Anodenkorb aus Titan angeordnet, wohingegen im Zellraum 6 eine sich auflösende Nickelanode angeordnet ist. Als zu beschichtendes Substrat sind Gussteile auf weitgehend isolierte Gestelle aufgesteckt, wobei die kathodische Kontaktierung über die metallischen Spitzen des Gestelles erfolgt. Bei einer Temperatur des Abscheide-Elektrolyten von 25°C bis 50°C und einem pH von pH 5 bis pH 6 für den Abscheide-Elektrolyten wird bei einer kathodischen Stromdichte von 0,1 bis 4 A/dm² eine Zinknickelschicht mit einer Abscheidegeschwindigkeit bis zu 1 µm pro Minute auf den als Substrat dienenden Gussteilen abgeschieden.

Beispiel 3: Abscheidung einer Zink-Cobaltschicht

[0031] In einem erfindungsgemäßen galvanischen Bad, wie es in Fig. 1 wiedergegeben ist, wird in dem Zellraum 6 ein Abscheide-Elektrolyt vorgelegt, welcher 60-70 g/l Zinkchlorid, 100 - 130 g/l Cobaltchlorid-Hexa-

hydrat, 190 - 220 g/l Kaliumchlorid, 15 - 20 g/l Borsäure, 25 g/l Natriumacetat-Trihydrat, 30 g/l Aminoessigsäure, 2 - 12 g/l Natriumsaccharin, 0,025 - 0,20 g/l Benzalacetone, 0,006 - 0,01 g/l Orthochlorbenzaldehyd und 2,5 - 3,2 g/l Kaliumsalz des sulfo-propylieren polyalkoxylierten Naphtols enthält. Der pH-Wert der hier beschriebenen Elektrolytzusammensetzung liegt zwischen 5 und 6.

[0032] In dem Zellraum 5 ist ein Anolyt, welcher aus 250 g/l Zinkchlorid besteht, enthalten. Die Konzentration des im Anolyten enthaltenden Zinkchlorides kann dabei in einem Bereich zwischen 80 g/l bis 500 g/l Zinkchlorid variieren. In dem Zellraum 5 sind sich auflösende Zink-Pellets in einem Anodenkorb aus Titan angeordnet, wohingegen im Zellraum 6 eine sich auflösende Cobaltanode angeordnet ist. Als zu beschichtendes Substrat sind Schrauben in eine Galvanisiertrummel eingefüllt, wobei die kathodische Kontaktierung über Kontaktbolzen erfolgt. Bei einer Temperatur des Abscheide-Elektrolyten von 25°C bis 50°C und einem pH von pH 5,3 bis pH 5,6 für den Abscheide-Elektrolyten wird bei einer kathodischen Stromdichte von 0,2 bis 4 A/dm² eine Zink-Cobalt-Schicht mit einer Abscheidegeschwindigkeit bis ca. 1 µm pro Minute auf den als Substrat dienenden Schrauben abgeschieden.

Beispiel 4: Abscheidung einer Glanzzinkschicht

[0033] In einem erfindungsgemäßen galvanischen Bad, wie es in Fig. 1 wiedergegeben ist, wird in dem Zellraum 6 ein Abscheide-Elektrolyt vorgelegt, welcher 40-90 g/l Zinkchlorid, 180 - 230 g/l Kaliumchlorid, 20 - 30 g/l Borsäure, 0,025 - 0,20 g/l Benzalacetone, 0,8 - 1,2 g/l Oktanolethoxylat und 2,5 - 3,2 g/l Kaliumsalz des sulfo-propylieren polyalkoxylierten Naphtols enthält. Der pH-Wert der hier beschriebenen Elektrolytzusammensetzung liegt zwischen 5 und 6.

[0034] In dem Zellraum 5 ist ein Anolyt, welcher aus 250 g/l Zinkchlorid und 220 g/l Kaliumchlorid besteht, enthalten. Die Konzentration des im Anolyten enthaltenden Zinkchlorides kann dabei in einem Bereich zwischen 80 g/l bis 500 g/l Zinkchlorid variieren. Kaliumchlorid kann in einer Konzentration von 10 bis 300 g/l eingesetzt werden. In dem Zellraum 5 sind sich auflösende Zink-Pellets in einem Anodenkorb aus Titan angeordnet. Als zu beschichtendes Substrat sind Schrauben in eine Galvanisiertrummel eingefüllt, wobei die kathodische Kontaktierung über Kontaktbolzen erfolgt. Bei einer Temperatur des Abscheide-Elektrolyten von 25°C bis 50°C und einem pH von pH 5,3 bis pH 5,6 für den Abscheide-Elektrolyten wird bei einer kathodischen Stromdichte von 0,1 bis 2 A/dm² eine Zinkschicht mit einer Abscheidegeschwindigkeit bis ca. 0,5 µm pro Minute auf den als Substrat dienenden Schrauben abgeschieden.

Beispiel 5: Abscheidung einer Zink-Mangan-Schicht

[0035] In einem erfindungsgemäßen galvanischen Bad, wie es in Fig. 2 wiedergegeben ist, wird in dem

Zellraum 6 ein Abscheide-Elektrolyt vorgelegt, welcher 40 - 62 g/l zweiwertiges Zink, 80 - 110 g/l zweiwertiges Mangan, 190 - 220 g/l eines Leitsalzes, 30 -100 g/l eines Puffers, 10 -15 g/l eines Netzmittels, 0,1- 0,6 g/l eines Entschäumers, 0-10 g/l eines Antioxidationsmittels und 0-1 g/l eines Glanzmittels enthält.

[0036] In dem Zellraum 5 ist ein Anolyt, welcher aus 250 g/l Zinkchlorid und 220 g/l Kaliumchlorid besteht, enthalten. Die Konzentration des im Anolyten enthaltenden Zinkchlorides kann dabei in einem Bereich zwischen 80 g/l bis 500 g/l Zinkchlorid variieren. Kaliumchlorid kann in einer Konzentration von 10 bis 300 g/l eingesetzt werden. In dem Zellraum 5 ist eine sich auflösende Zinkplatte angeordnet.

[0037] In dem dritten Zellraum 12, welcher keine Verbindung zu der Kationenaustauscheinrichtung 12 aufweist und welcher vom Zellraum 6 durch eine Kationenaustauschmembran 13 abgetrennt ist, ist ein Anolyt, welcher 150 g/l Mangan(II)-sulfat und 30 g/l Schwefelsäure aufweist, enthalten. Die Konzentration des in diesem Anolyten enthaltenden Mangan(II)-sulfates kann dabei in einem Bereich zwischen 50 g/l bis 250 g/l Mangan(II)-sulfat variieren. Die anfangs verwendete Schwefelsäuremenge von 30 g/l wird während des Betriebes so ergänzt, dass der pH-Wert unter pH 2 bleibt. Als elektrische Zuführung wird gebrochenes Elektrolytmangan in einem Titananodenkorb verwendet.

[0038] Als zu beschichtendes Substrat sind Schrauben in eine Galvanisiertrommel eingefüllt, wobei die kathodische Kontaktierung über Kontaktbolzen erfolgt. Bei einer Temperatur des Abscheide-Elektrolyten von 25°C bis 50°C und einem pH von pH 5 bis pH 6 für den Abscheide-Elektrolyten wird bei einer kathodischen Stromdichte von 0,2 bis 2 A/dm² eine Zinkschicht mit einer Abscheidegeschwindigkeit bis ca. 0,5 µm pro Minute auf den als Substrat dienenden Schrauben abgeschieden.

Bezugszeichenliste:

[0039]

- 1 galvanisches Bad
- 2 Substrat
- 3 Kationenaustauschmembran
- 4 Zink-Anode
- 5 Zellraum für Anolyt
- 6 Zellraum für Abscheide-Elektrolyt
- 7 Fremdmetailanode
- 8 Gleichrichter
- 9 Kationenaustauscheinrichtung
- 10 Kationenaustauscherharz
- 11 Pumpe
- 12 weiterer Zellraum
- 13 weitere Kationenaustauschmembran

Patentansprüche

1. Galvanisches Bad zur Abscheidung einer zinkhaltigen Schicht auf einer Substratoberfläche, aufweisend einen ersten Zellraum, welcher einen sauren Abscheide-Elektrolyten aufnimmt, sowie einen zweiten Zellraum, welcher einen neutralen oder sauren zinkionenhaltigen Anolyten aufnimmt, wobei der erste Zellraum von dem zweiten Zellraum durch eine für Kationen durchlässige Membran getrennt ist und in dem den Anolyten aufnehmenden Zellraum eine sich auflösende Zink-Anode angeordnet ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** der den Anolyten aufnehmende Zellraum in hydraulischer Verbindung mit einer Einrichtung steht, welche etwaige, im Anolyten enthaltende Fremdmetailionen gegen Zinkionen und/oder Protonen austauscht.
2. Galvanisches Bad gemäß Anspruch 1, wobei der Anolyt neben Zinkionen, eine Säure und/oder Alkalitionen enthält.
3. Galvanisches Bad gemäß Anspruch 2, wobei der Anolyt zwischen 80 und 500 g/l Zinkchlorid aufweist.
4. Galvanisches Bad gemäß Anspruch 2, wobei der Anolyt zwischen 150 g/l bis 300 g/l eines Alkalihalo-genids aufweist.
5. Galvanisches Bad gemäß einem der Ansprüche 2 bis 3, wobei der Anolyt zwischen 10 g/l und 30 g/l einer Säure aufweist.
6. Galvanisches Bad gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Abscheide-Elektrolyt neben Zinkionen wenigstens ein Metall der Gruppe bestehend aus Nickel, Cobalt, Mangan und Eisen aufweist.
7. Galvanisches Bad gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die für Kationen durchlässige Membran eine Kationenaustauschmembran oder eine mikroporöse Membran ist.
8. Galvanisches Bad gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Einrichtung zum Austausch etwaiger im Anolyten enthaltener Fremdmetailionen gegen Zinkionen und/oder Protonen ein Fällungsabteil oder eine Ionenaustauscheinrichtung ist.
9. Galvanisches Bad gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das galvanische Bad mehrere den zinkionenhaltigen Anolyten aufnehmende Zellräume aufweist, welche jeweils von dem den Abscheide-Elektrolyten aufnehmenden Zellraum durch eine für Kationen durchlässige Membran getrennt sind, wobei die den Anolyten aufnehmenden einzel-

nen Zellräume miteinander in hydraulischer Verbindung stehen.

10. Galvanisches Bad gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das galvanische Bad wenigstens einen weiteren Zellraum aufweist, welcher von dem den Abscheide-Elektrolyten aufnehmenden Bad ebenfalls durch eine Kationenaustauschmembran getrennt ist und Ionen eines mit dem Zink auf der Substratoberfläche mitabzuscheidenden Metalls aufweisenden Anolyten sowie eine sich auflösende Anode aus dem mitabzuscheidenden Metall aufnimmt. 5
10

11. Verfahren zur galvanischen Abscheidung einer zinkhaltigen Schicht auf einer Substratoberfläche, wobei das zu beschichtende Substrat in einem galvanischen Bad mit einem sauren, zumindest Zinkionen enthaltenden Abscheide-Elektrolyten in Kontakt gebracht wird und zwischen dem Substrat und wenigstens einer Anode ein Strom angelegt wird, welcher geeignet ist, die Abscheidung einer zinkhaltigen Schicht auf der Substratoberfläche zu induzieren, wobei das galvanische Bad in wenigstens zwei Zellen unterteilt wird und die Zellen voneinander durch eine für Kationen durchlässige Membran getrennt werden, wobei eine Zelle den sauren bis neutralen Abscheide-Elektrolyten und die zweite Zelle einen neutralen oder sauren Anolyten aufnimmt und wobei in der den Anolyten aufnehmenden Zelle eine sich auflösende Zink-Anode angeordnet wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** der neutrale oder saure Anolyt zumindest teilweise aus dem ihn aufnehmenden Zellraum abgeführt und über eine Einrichtung geleitet wird, in welcher etwaige Fremdmetallionen gegen Zinkionen und/oder Protonen ausgetauscht werden. 15
20
25
30
35

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, wobei neben der Zink-Anode eine weitere sich auflösende Anode vorgesehen wird, welche als Quelle für die mit dem Zink zusammen auf der Substratoberfläche abzuscheidenden Metalle dient und welche in dem den Abscheide-Elektrolyten aufnehmenden Zellraum angeordnet wird. 40
45

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, wobei die beiden Anoden über einen gemeinsamen Gleichrichter mit dem Substrat elektrisch kontaktiert werden und das Abscheideverhältnis der abzuscheidenden Metalle über die Zusammensetzung des Anolyten, insbesondere dessen Konzentration an Alkalimetallionen, beeinflusst wird. 50

55

Fig.1

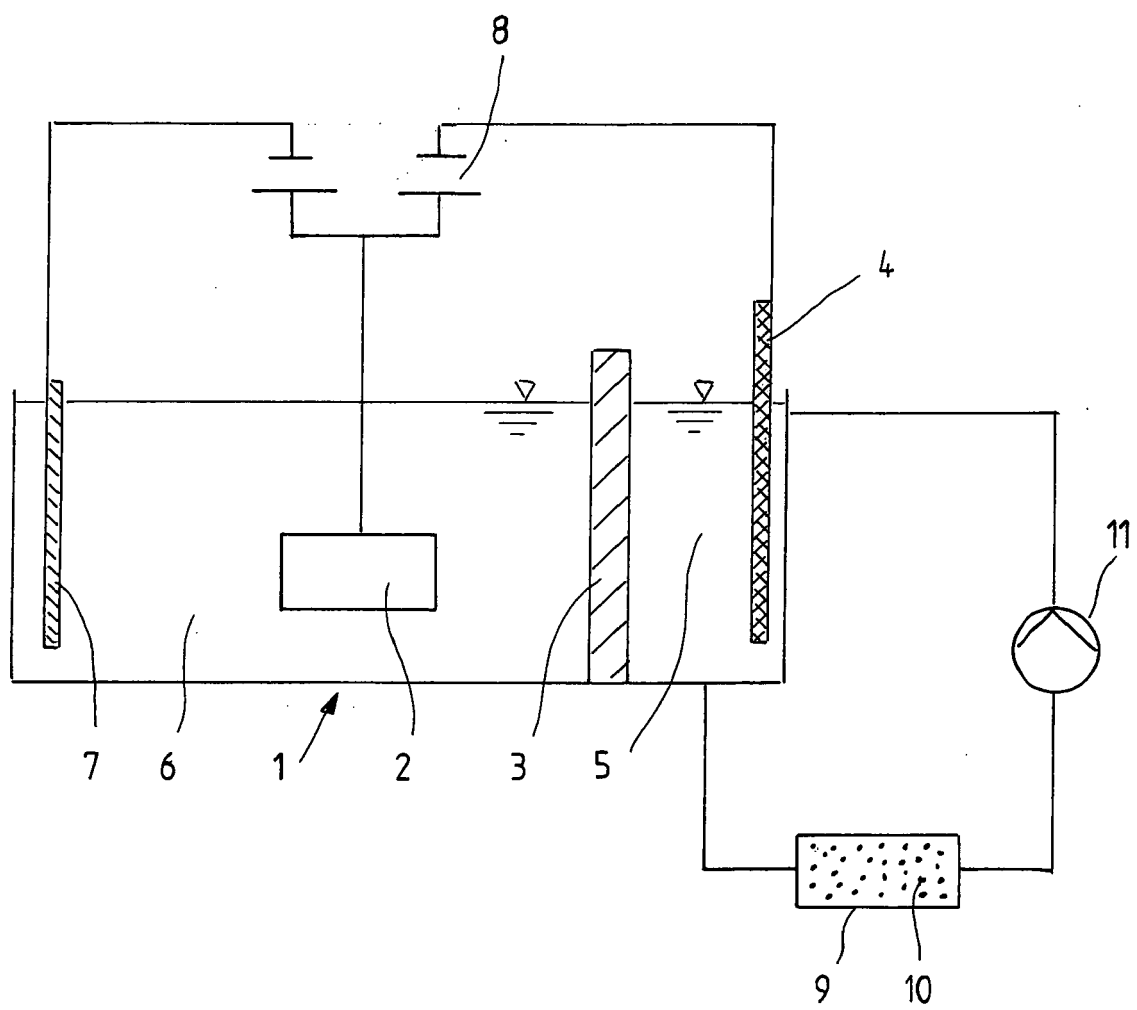
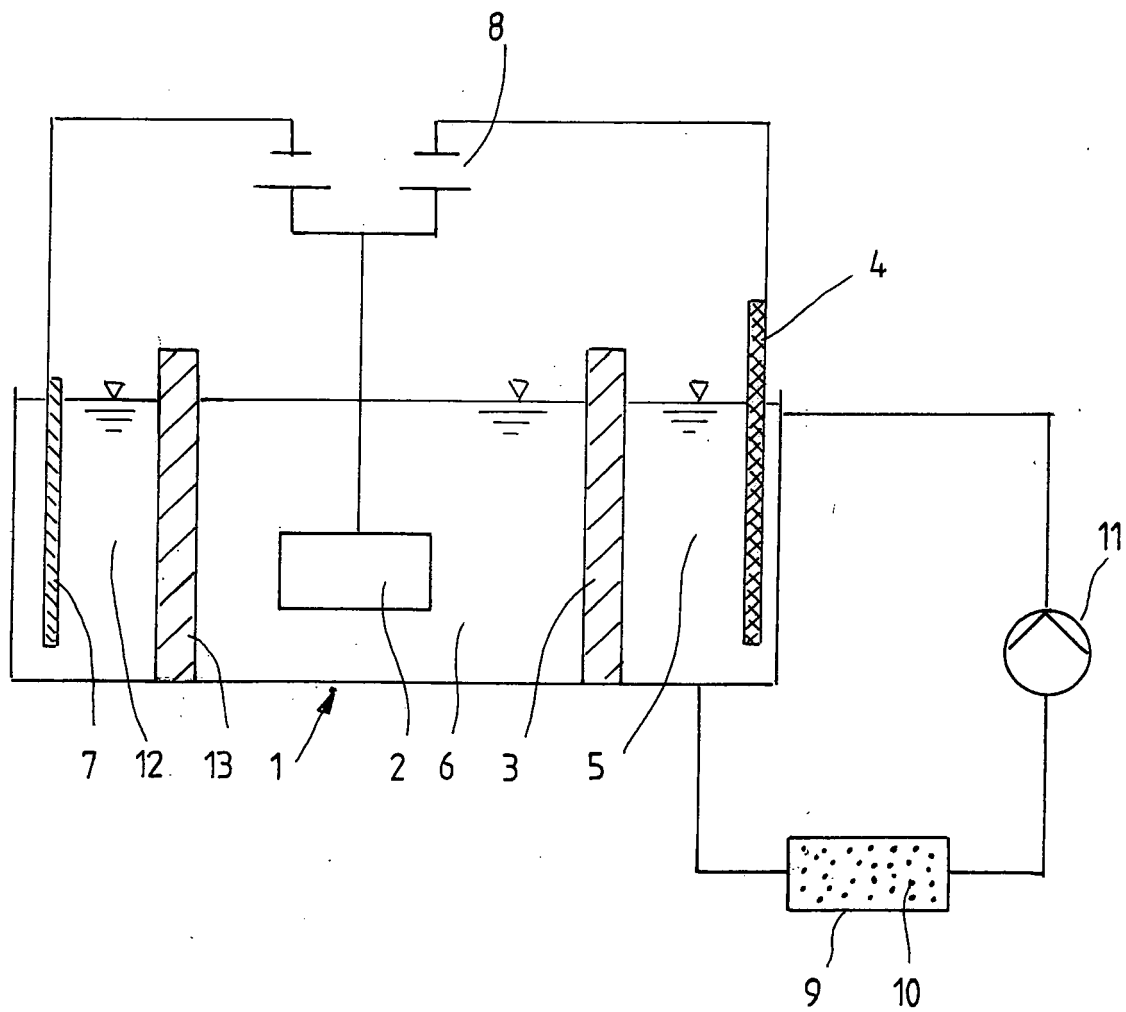


Fig. 2





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 09 01 4111

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	EP 1 717 353 A1 (ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 2. November 2006 (2006-11-02) * Ansprüche 1,7-9 * * Abbildung 1 * * Absätze [0014], [0019], [0022], [0045] *	1-13	INV. C25D3/22 C25D21/22
Y	US 2005/189231 A1 (CAPPER LEE D [GB] ET AL CAPPER LEE DESMOND [GB] ET AL) 1. September 2005 (2005-09-01) * Ansprüche 1,7,11,13,19,23,24,29,33,37-44 * * Absätze [0024], [0026], [0029], [0043], [0046], [0048], [0065], [0066], [0139], [0140], [0142] *	1-13	
Y	EP 1 726 683 A1 (ENTHONE [US]) 29. November 2006 (2006-11-29) * Ansprüche 1-3,9,12,16,17 *	1-13	
Y	DE 103 22 120 A1 (BLASBERG WERRA CHEMIE GMBH [DE]) 9. Dezember 2004 (2004-12-09) * Ansprüche 1-15, 17,18,23,24 * * Absatz [0082] - Absatz [0085] *	1-13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 17. Februar 2010	Prüfer Perednis, Dainius
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 : mündliche 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 09 01 4111

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.

17-02-2010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1717353 A1	02-11-2006	AT 429528 T	15-05-2009
		CA 2600273 A1	02-11-2006
		CN 101146934 A	19-03-2008
		EP 2050841 A1	22-04-2009
		WO 2006114305 A1	02-11-2006
		ES 2324169 T3	31-07-2009
		JP 2008539329 T	13-11-2008
		KR 20070122454 A	31-12-2007
		US 2009107845 A1	30-04-2009
US 2005189231 A1	01-09-2005	BR PI0418577 A	19-06-2007
		CA 2554611 A1	06-10-2005
		CN 1922343 A	28-02-2007
		EP 1718786 A1	08-11-2006
		JP 2007525598 T	06-09-2007
		KR 20060129512 A	15-12-2006
		WO 2005093133 A1	06-10-2005
EP 1726683 A1	29-11-2006	CN 1880518 A	20-12-2006
		ES 2303973 T3	01-09-2008
		JP 2006328536 A	07-12-2006
		KR 20060121758 A	29-11-2006
		US 2006266654 A1	30-11-2006
DE 10322120 A1	09-12-2004	WO 2004101866 A2	25-11-2004
		EP 1623058 A2	08-02-2006
		EP 2039810 A2	25-03-2009

EPO FORM P0461

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

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

- DE 10306823 A1 [0003]
- DE 10146559 [0003]
- DE 19538419 A1 [0004]