

①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

①1 **CH 677 366 A5**

⑤1 Int. Cl.⁵: **C 25 D** 3/56
C 23 C 14/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

①2 **PATENTSCHRIFT** A5

②1 Gesuchsnummer: 592/89

②2 Anmeldungsdatum: 20.02.1989

③0 Priorität(en): 18.03.1988 DE 3809139

②4 Patent erteilt: 15.05.1991

④5 Patentschrift
veröffentlicht: 15.05.1991

⑦3 Inhaber:
LPW-Chemie GmbH, Neuss 1 (DE)
Surpro Oberflächenbeschichtungs- und
Beratungszentrum GmbH, Wilster (DE)

⑦2 Erfinder:
Baltz, Michael, Solingen 1 (DE)
Schulze, Klaus (-Berge), Dr.-Ing., Remscheid 1
(DE)
Bastian, Siegfried, Dipl.-Ing., Krempenheide (DE)
Erhart, Helmut, Dr. rer. nat., Hohenaspe (DE)
Petersen, Hartwig, Dipl.-Ing., Nortorf 23 (DE)

⑦4 Vertreter:
Dr. R. Keller & Partner, Bern

⑤4 **Verfahren zum Aufbringen von Beschichtungen.**

⑤7 Verwendung einer Palladium/Nickel-Legierungsschicht, die aus einem wässrigen Elektrolyten von Palladium- und Nickelamminen mit einem Palladiumgehalt im Bereich von 2 bis 20 g/l, einem Nickelgehalt im Bereich von 5 bis 30 g/l sowie gegebenenfalls Leitsalzen und organischen Zusätzen, die Schwefel aufweisen können, abgeschieden ist und bei welchem Elektrolyten das Palladium/Nickel-Verhältnis so eingestellt ist, dass die galvanisch abgeschiedene Legierung einen Palladiumgehalt von 30 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 85 Gew.-%, aufweist, als Zwischenschicht zwischen einem nichtkorrosionsbeständigen oder wenig korrosionsbeständigen metallischen Grundmaterial und einer nach dem PVD-Verfahren aufgetragenen Beschichtung mit der Massgabe, dass die Elektrolytkomponenten so ausgewählt sind, dass bei Mitabscheidung von Schwefel dieser höher als zweiwertig ist.

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich gemäss dem Patentanspruch 1 auf ein Verfahren zum Aufbringen von Beschichtungen. Es kann sich dabei sowohl um technische als auch um dekorative Beschichtungen handeln. PVD steht für physical vapour deposition. Übliche Beschichtungswerkstoffe sind dabei Metallboride, -carbide, -nitride, -oxide, -silicide der Elemente der 4. bis 6. Nebengruppe des Periodensystems Titan, Zirkon, Hafnium bzw. Vanadium, Niob, Tantal bzw. Chrom, Molybdän, Wolfram einzeln oder in Kombinationen. Von besonderem Interesse sind dabei die Carbide, Nitride und Oxide der Elemente der 4. Nebengruppe, da hiermit abgesehen von der grossen Härte und Verschleissbeständigkeit solcher Beschichtungswerkstoffe, die Hartchromüberzüge mehrfach übertreffen können, auch ansprechende dekorative Färbungen wie beispielsweise TiN – goldfarben – oder TiC – anthrazitfarben – erreichbar sind. Solche Beschichtungswerkstoffe können auch entsprechende Beimengungen anderer Elemente wie Aluminium, Cobalt, Gold, Kohlenstoff, Kupfer, Nickel, Palladium enthalten, so dass auch dekorative bläuliche, bräunliche, grünliche, rötliche oder silbrige Färbungen erzielt werden. Darüber hinaus können mit der PVD-Technik aber auch metallische Werkstoffe wie Aluminium, Titan, Zirkon, Platin oder Gold abgeschieden werden, so dass in entsprechenden Anlagen mit mehreren Sputterquellen auch Schichtkombinationen herstellbar sind. Titan lässt sich beispielsweise nachträglich chemisch oder elektrochemisch oberflächenoxidieren, so dass Färbungen in allen Möglichkeiten des Spektrums erreichbar sind. Es ist aber auch möglich, mittels PVD-Verfahren amorphen und/oder diamantähnlichen Kohlenstoff abzuscheiden, um beispielsweise besonders reibungs- und verschleissarme Oberflächen herzustellen.

Das PVD-Verfahren ist in vielen Bereichen der Technik bewährt (vgl. GB 2 123 039) und führt zu beachtlichen Verbesserungen der Qualität der beschichteten Produkte, Voraussetzung ist, dass das Grundmaterial selber bei korrosiver Beanspruchung der beschichteten Gegenstände ausreichend korrosionsbeständig ist. Das gilt bei nach dem PVD-Verfahren aufgetragenen Beschichtungen wie Titancarbid oder Titanitrid für beispielsweise austenitische Chrom/Nickelstähle oder Titan selber als Grundmaterial. Sofern das Grundmaterial aber in Abhängigkeit von den jeweiligen Korrosionsbedingungen nichtkorrosionsbeständig oder wenig korrosionsbeständig ist, stören im späteren praktischen Gebrauch Korrosionsphänomene. Dies gilt beispielsweise für metallisches Grundmaterial wie Aluminium, Blei, Kupfer, Magnesium, Nickel, Silber, Stahl, Zink oder vielen darauf basierenden Legierungswerkstoffen wie Messing, Bronze, Neusilber, Monel, Alpaka, Zinkdruckgusslegierung, Bleischleudergusslegierung usw. Korrosionserscheinungen treten ebenfalls ein, wenn solche Grundmaterialien zusätzlich mit einer galvanisch oder stromlos abgeschiedenen matten, glänzenden, halbgänzenden oder mattglänzenden Unterschicht als Chrom-, Kupfer-, Kupferlegierungs-, Nickel-

Nickellegierungs-, Silber- oder Zinnlegierungsschicht bzw. Schichtsystemen derselben versehen sind. Unter Nickel- bzw. Nickellegierungsschichten sind aus Dispersionsnickel-, Ni-P- und Ni-B-Überzüge zu verstehen. Gleiches gilt auch für galvanisierten Kunststoff wie beispielsweise ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder Mischpolymerisate aus Polycarbonat/ABS (z.B. Bayblend - Fa. Bayer, Leverkusen), Polypropylen usw., die üblicherweise nach der stromlosen Metallisierung mittels stromlos abgeschiedenem Kupfer oder Nickel-Phosphor bzw. Nickel-Bor zunächst mit einer Glanzkupfer- und glänzenden bzw. mattglänzenden Nickelschicht sowie eventuell einem Glanzchromüberzug versehen werden.

Die Korrosionsphänomene beruhen darauf, dass nach dem PVD-Verfahren aufgetragene Beschichtungen besonders bei niedrigen Beschichtungstemperaturen und unter Nicht-Reinraumbedingungen im vielfach üblichen Schichtdickenbereich 0,3 ... 1 µm porös oder mikrorissig sind sowie eine hohe Pinhole-Dichte aufweisen und ein sehr edles elektrochemisches Potential haben können. Die Ursache der hohen Pinhole-Dichte liegt in einem bevorzugten stengelartigen Wachstum der mittels PVD-Verfahren erzeugten Beschichtung senkrecht zur Substratoberfläche, ohne dass die Stengel gleichzeitig ausreichend in ihrer Dicke wachsen und somit eine geschlossene, homogene Oberfläche ergeben. Diese Schichtfehler können zwar mit wachsender Schichtdicke abnehmen, jedoch wäre ein solches Vorgehen wegen der recht langsamen Abscheidengeschwindigkeit der PVD-Verfahren allein anlagentechnisch schon zu aufwendig. Hinzu kommt, dass in vielen Fällen wie besonders dem galvanisierten Kunststoff nur sehr niedrige PVD-Prozesstemperaturen im Bereich 100–120°C anzuwenden sind, damit die Vicat-Erweichungstemperatur des Kunststoffes nicht erreicht wird. Bei solchen extrem niedrigen Prozesstemperaturen können deshalb in den meisten Fällen keine in sich geschlossenen Schichten mittels PVD-Verfahren abgeschieden werden.

Man könnte daran denken, den störenden Korrosionsphänomenen durch eine Zwischenschicht aus einem sehr edlen Metall wie Gold oder Platin entgegenzuwirken, die natürlich mit üblichen galvanotechnischen Verfahren zumindest nicht haftfest auf verchromten Oberflächen abscheidbar wäre. Das ist einerseits kostenmässig aufwendig, andererseits sind solche Zwischenschichten wie besonders Gold sehr weich, was sehr leicht zu Beschädigungen im weiteren Ablauf zum Auftragen der Beschichtungen nach dem PVD-Verfahren führt. In vielen Fällen ist ausserdem eine Zwischenschicht geringer Mikrohärtigkeit unter einer Hartstoff-Deckschicht besonders nachteilig. Versuche haben weiterhin gezeigt, dass solche Zwischenschichten wie Gold häufig Haftungsprobleme bewirken, wenn die nach dem PVD-Verfahren aufgetragene Beschichtung mechanisch auf Schub beansprucht wird.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, bei einem Aggregat aus einem nichtkorrosionsbeständigen oder wenig korrosionsbeständigen Grundmaterial und einer nach dem PVD-Verfahren

aufgebrachten Beschichtung die Korrosionsbeständigkeit sowie die mechanische Haftung der PVD-Beschichtung zu verbessern.

Die Lösung dieser Aufgabe ist Gegenstand des Patentanspruchs 1.

Der Elektrolyt kann Zusätze aliphatischer, ungesättigter und/oder heterocyclischer Sulfonsäuresalze sowie gegebenenfalls Leitsalze, ausgewählte aromatische Sulfonimide als Zugspannungsminde-
5 rer bzw. Korrosionsschutz-Additiv und ferner nichtionogener und/oder anionenaktiver Netzmittel aufweisen, und zwar mit der Massgabe, dass der Zusatz aliphatischer ungesättigter und/oder heterocyclischer Sulfonsäuresalze aus einem Alkalisalz (insbesondere einem Natriumsalz) der Vinyl-, Allyl-, Propin-, Methallyl-, N-Bezylpyridinium-2-ethyl-sulfonsäure, N-Pyridiniumpropylsulfobetain, N-Pyridiniummethylsulfobetain oder mehreren dieser Stoffe besteht.

Bei dem metallischen Grundmaterial kann es sich um Aluminium, Blei, Kupfer, Magnesium, Nickel, Silber, Stahl, Zink und darauf basierenden Legierungswerkstoffen wie Messing, Bronze, Neusilber, Monel, Alpaka, Zinkdruckgusslegierung oder Bleischleudergusslegierung handeln, wie sie in der technischen Praxis üblich sind. Diese können je nach Grundmaterial oder gewünschtem optischen Effekt oder technischer Vorgabe zusätzlich mit einer galvanisch oder stromlos matt, glänzend, halbgänzend oder mattglänzend aussehenden Unter-
20 schicht als Kupfer-, Kupferlegierungs-, Nickel-, Nickellegierungs-, Silber- oder Zinnlegierungsschicht bzw. Schichtsystem derselben versehen sein. Die Definition Nickel- und Nickellegierungsschicht soll auch Dispersionsnickel- sowie Ni-P- bzw. Ni-B-Überzüge umfassen. Bei dem metallischen Grundmaterial kann es sich aber auch um eine galvanisch aufgebrachte Oberflächenschicht auf galvanisierfähigen Kunststoffbauteilen, insbesondere um matte, glänzende, halbgänzende oder mattglänzende Kupfer-, Kupferlegierungs-, Nickel-, Nickellegierungs-, Silber- oder Zinnlegierungsschichten, einzeln oder in Schichtkombinationen, handeln. Es versteht sich, dass die Palladium/Nickel-Legierung mit üblichen galvanotechnischen Verfahren zumindest nicht haftfest auf verchromten Unterschichten abscheidbar ist.

Überraschenderweise nimmt im Rahmen der erfindungsgemässen Massnahmen die in der beschriebenen Weise aufgebaute und erzeugte Palladium/Nickel-Legierungsschicht keinerlei Schaden, und zwar auch dann nicht, wenn diese Zwischenschicht sehr dünn aufgebracht wird. Die weitaus grössere Mikrohärtigkeit der Palladium/Nickelschicht widersteht möglichen Beschädigungen bei der nachfolgenden PVD-Beschichtung besser als etwa vergleichbare Reingold-Zwischenschichten. Selbst bei einem Grundmaterial, welches im Einsatz üblicherweise erhebliche Korrosionsprobleme zeigt, verschwinden diese bei Verwirklichung der erfindungsgemässen Massnahmen. Die Palladium/Nickel-Legierungsschicht, die erfindungsgemäss in besonderer Weise verwendet wird, ist an sich bekannt (DE 3 108 508 sowie DE 3 232 735). Auch treten keine Haftungsprobleme mehr auf, wenn die nach dem

PVD-Verfahren aufgebrachte Beschichtung mechanisch auf Schub beansprucht wird.

Gegenstand der Erfindung ist nach bevorzugter Ausführungsform sowie mit anderen Worten ein Verfahren zum Aufbringen einer PVD-Beschichtung auf ein nichtkorrosionsbeständiges oder wenig korrosionsbeständiges Grundmaterial, wobei auf das Grundmaterial zunächst eine Zwischenschicht aus einer Palladium/Nickel-Legierung aufgebracht wird, die aus einem wässrigen Elektrolyten von Palladium- und Nickelaminen mit einem Palladiumgehalt von 2 bis 20 g/l, einem Nickelgehalt von 5 bis 30 g/l und Zusätzen aliphatischer, ungesättigter und/oder heterocyclischer Sulfonsäuresalze sowie gegebenenfalls Leitsalzen, ausgewählter aromatischer Sulfonimide als Zugspannungsminde-
10 rer bzw. Korrosionsschutz-Additiv (Benzoesäuresulfonimid bzw. Benzolsulfonylharnstoff) und ferner nichtionogener und/oder anionenaktiver Netzmittel abgeschieden wird, bei welchem Elektrolyten das Palladium/Nickel-Verhältnis so eingestellt ist, dass die galvanisch abgeschiedene Legierung einen Palladiumgehalt von 30 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 85 Gew.-% aufweist, und wobei der Zusatz aus einem aliphatischen, ungesättigten und/oder heterocyclischen Sulfonsäuresalz als Alkalisalz wie insbesondere Natriumsalz der Vinyl-, Allyl-, Propin-, Methallyl-, N-Benzylpyridinium-2-ethyl-sulfonsäure, N-Pyridiniumpropylsulfobetain, N-Pyridiniummethylsulfobetain oder mehreren dieser Stoffe besteht.

Eingangs wurden bereits bekannte, nach dem PVD-Verfahren aufbringbare Beschichtungen genannt. Im Rahmen der Erfindung kann es sich bei den nach dem PVD-Verfahren aufgebrachten Beschichtungen um eine solche als Metallboride, -carbide, -nitride, -oxide, -silicide der Elemente der 4. bis 6. Nebengruppe des Periodensystems einzeln oder in Kombination handeln. Insbesondere kann es sich um Carbide, Nitride und Oxide der Elemente der 4. Nebengruppe wie TiN oder TiC oder Mischungen verschiedener Substanzen handeln, die weiterhin Beimengungen von Aluminium, Cobalt, Gold, Kohlenstoff, Kupfer, Nickel, Palladium enthalten können. Die Beschichtungen mittels PVD-Verfahren können aber auch metallischer Natur wie Aluminium, Titan, Zirkon, Gold, Platin usw. sein. Es kann darüber hinaus auch amorpher und/ oder diamantähnlicher Kohlenstoff sein.

Es versteht sich, dass je nach Typ des Grundmaterials vor dem Aufbringen der Palladium/Nickel-Zwischenschicht eine weitere galvanisch aufzubringende Unterschicht erforderlich sein kann, um beispielsweise die Rauhtiefe des Grundmaterials durch eingeebnete Schichten zu verbessern, die einwandfreie Haftung der Palladium/Nickelschicht sicherzustellen, besondere mattglänzende Oberflächeneffekte zu erzielen oder bei Kunststoffen durch eine möglichst dicke Kupferunterschicht die Temperaturwechselbeständigkeit im Verbund Kunststoff-Beschichtung zu erreichen. Hierzu zählen ebenfalls Dispersionsnickel-, Ni-P- oder Ni-B-Überzüge, um beispielsweise besonders harte Unterschichten zu erzeugen. Es versteht sich weiterhin, dass bei Einsatz von galvanisiertem Kunststoff der Materialtyp

hinsichtlich seiner Vicat-Erweichungstemperatur der Prozesstemperatur des PVD-Verfahrens anzupassen ist. – Die Palladium/Nickel-Schicht kann mit üblichem galvanotechnischen Verfahren zumindest wegen mangelnder Haftung nicht auf verchromten Unterschichten aufgebracht werden.

Vorzugsweise wird zum Zwecke der Herstellung einer porenfreien oder zumindest weitgehend porenarmen Palladium/Nickel-Zwischenschicht diese in ihrer Schichtdicke der Rauhtiefe des Grundmaterials und/oder der darauf galvanisch abgeschiedenen Unterschicht angepasst, wobei sie zweckmässig eine Mindestdicke von 0,1 µm aufweist. Die Schichtdicke ist der Rauhtiefe des Grundmaterials oder der darauf abgeschiedenen Unterschicht anzupassen. Mit anderen Worten muss die Palladium/Nickel-Zwischenschicht um so dicker abgeschieden werden, je grösser die Rauhtiefe des Grundmaterials ist. Durchschnittliche Schichtdicken liegen im Bereich von 0,5 bis 5 µm. Die mittels PVD-Verfahren aufgebraachte Beschichtung soll eine Dicke im Bereich 0,1 bis 5 µm, insbesondere 0,3 bis 1 µm, besitzen. Es versteht sich, dass die Prozess-Parameter der PVD-Beschichtung vorteilhaft so einzurichten sind, dass die Beschichtung eine möglichst geringe Schichtfehlerrichte (Porosität, Mikrorisse und Pinholes) aufweisen soll.

Im folgenden werden die Erfindung und erreichten Vorteile anhand von Ausführungsbeispielen erläutert.

Beispiel 1

Messingbleche auch Ms 58 werden nach bekannten Regeln der Galvanotechnik vorgereinigt, elektrolytisch entfettet, dekapiert, ca. 1 µm in cyanidischen Kupferelektrolyten verkupfert, anschliessend ca. 7 µm glanzvernickelt und ca. 0,3 µm im schwefelsauren Chromelektrolyten glanzverchromt.

Für die nachfolgende PVD-Beschichtung werden diese Bleche in emulgatorhaltigen Freon (Produkt TWD 602 der Fa. Du Pont) mittels Ultraschalleinwirkung vorgereinigt und anschliessend in Freon TF und Ultraschall nachgereinigt, bevor mittels PVD-Verfahren eine ca. 0,5 µm dicke TiN-Schicht aufgebracht wird. Die Reinigung in Freon-Produkten vor der PVD-Beschichtung ist deshalb zu empfehlen, damit jeglicher Schmutz und Fingerflecken bei der Fixierung auf speziellen Transportrahmen zur PVD-Beschichtung entfernt werden.

Derartige Testbleche werden anschliessend verschiedenen Korrosionstesten wie

Schwitzwasser-Wechselklima mit SO₂-haltiger Atmosphäre
SFW 2,0 S DIN 50 018 oder
Essigsäure-Salzsäure-Nebeprüfung
ESS DIN 50 021

jeweils 72 h unterworfen. Auf den Testblechen ist ein starker Lochfrass mit ca. 2 bis 3 Poren/cm² sichtbar. Teilweise können solche Testbleche regelrecht durchgefressen werden.

Beispiel 2

Auf Testblechen gemäss Beispiel 1 wird nur der Glanzchromüberzug durch eine erfindungsgemässe Palladium/Nickel-Legierungszwischenschicht von 1 bis 1,5 µm Dicke bei sonst unverändertem Schichtaufbau ersetzt. Die angegebenen Korrosionsteste über jeweils 72 h werden nun einwandfrei bestanden.

Die erfindungsgemässen Palladium/Nickel-Elektrolyte können folgende Zusammensetzungen aufweisen:

6 g Palladium als [Pd(NH₃)₄] Cl₂
9 g Nickel als [Ni(NH₃)₆] SO₄
100 g Leitsalz als (NH₄)₂SO₄
2,5 g Natriumallylsulfonat

eventuell zusätzlich:

1 g Benzoesäuresulfonimid, Na-Salz

oder

2g Benzolsulfonylharnstoff

ferner als Netzmittel

0,5 g Nonylphenoethoxylat (23 EO)
NH₄OH zum Einstellen eines pH-Wertes 8–8,5
Wasser für 1 l Bad
Elektrolyttemperatur 25 bis 30°C
leichte Warenbewegung
kathodische Stromdichte 1 A/dm²
Expositionszeit 4 bis 6 min
Anoden: platinisiertes Titan oder Graphit

Anstelle des nichtionogenen Netzmittels können auch ausgewählte anionenaktive Tenside auf Basis von Alkyl- und Alkylarylethersulfonaten verwendet werden wie:

1 g/l H₃C–(CH₂)_{12/14}–O–(CH₂–CH₂–O)_n–CH₂–
CH₂–CH₂–SO₃ K
n = 11

Da solche Netzmittel keinen Trübungspunkt aufweisen, können nun Elektrolyttemperaturen von beispielsweise 40 bis 50°C angewendet werden. Gleichzeitig wird der Glanzgrad der Abscheidung noch verbessert.

Beispiel 3

Das Grundmaterial nach Beispielen 1 und 2 wird durch Stahl C 45 WN 1.0503 ersetzt. Man erhält die gleichen Ergebnisse, d.h. eine Pd/Ni-Zwischenschicht ist aus korrosionstechnischen Gründen erforderlich.

Beispiel 4

Auf die mittels PVD aufgebraachte Titannitridschicht wird zusätzlich 0,1 µm 23 ct-Gold/Nickel

aufgesputtert. Die Korrosionsempfindlichkeit nach Beispiel 1 wird sogar noch verstärkt, während gemäss Beispiel 2 mit einer Pd/Ni-Zwischenschicht anstelle des Glanzchromüberzuges keine Korrosionserscheinungen auftreten.

Beispiel 5

Das Titannitrid kann durch Titancarbid, Titan-Aluminium-Carbonitrid, metallisches Titan usw. ersetzt werden. Es sind wiederum die gleichen Korrosionsunterschiede gemäss den Beispielen 1 und 2 zu sehen.

Beispiel 6

Eine Testplatte aus Bayblend T 45 MN wird nach üblichen galvanotechnischen Massnahmen zunächst stromlos vernickelt, die stromlos abgeschiedene Ni-P-Schicht elektrolytisch in einem Watts'schen Elektrolyten vorverstärkt, dann 20 bis 30 µm in einem schwefelsauren Elektrolyten glanzverkupfert und anschliessend 10 µm mattglänzend vernickelt. Wird auf dieser mattglänzenden Nickelschicht unmittelbar eine Deckschicht mittels PVD-Technik aufgebracht, wird keine Korrosionsbeständigkeit gemäss den Testen nach Beispiel 1 erreicht. Die Korrosionsbeständigkeit ist jedoch sofort wieder gegeben, wenn eine Zwischenschicht aus Palladium/Nickel gemäss Beispiel 2 aufgebracht wird.

Beispiel 7

Anstelle des 0,3 µm dicken Glanzchromüberzuges gemäss Beispiel 1 wird nun elektrolytisch 0,1 µm Reingold aus handelsüblichen Elektrolyten aufgebracht und hierauf die Deckschicht mittels PVD-Verfahren aufgetragen. Abgesehen von der schlechten Korrosionsbeständigkeit ergibt sich bei der Untersuchung des Abriebverhaltens mittels des Trommelschleifverfahrens und handelsüblichen Schleifkörpern, dass die Hartstoffdeckschicht von der Goldzwischenschicht regelrecht heruntergeschoben wird. Verwendet man die erfindungsgemässe Palladium/Nickelzwischenschicht, so haftet die PVD-Deckschicht ausgezeichnet, d.h. die Goldzwischenschicht ist auf Schubbeanspruchung zu empfindlich.

Beispiel 8

Für Anwendungen ohne besondere Ansprüche an einen ausgesprochen hohen dekorativen Glanzgrad der Palladium/Nickel-Zwischenschicht, insbesondere für viele technische Anwendungen, sind auch Palladium/Nickelelektrolyte ohne aliphatische, ungesättigte und/oder heterocyclischer Sulfonsäuresalze sowie ohne aromatische Sulfonimide ebenfalls anwendbar. Die Palladium/Nickel-Zwischenschicht bewirkt ebenfalls die geforderte Korrosionsbeständigkeit und bewirkt gleichzeitig eine gute Haftung der nachträglich aufzubringenden PVD-Beschichtung, wenn sichergestellt ist, dass bei Mitabscheidung von Schwefel dieser höher als

zweiwertig ist. Elektrolytzusammensetzung:

6 g Palladium als $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$
 10 g Nickel als $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{SO}_4$ oder
 5 $(\text{H}_2\text{NSO}_3)_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 50–100 g Leitsalz als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{NH}_4$

eventuell zusätzlich als Netzmittel:

10 $1\text{g H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{12/14}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3 \text{ K}$
 $n = 11$

$\text{NH}_4 \text{ OH}$ zum Einstellen eines pH-Wertes 8–8,5
 15 Wasser für 1 l Bad
 Elektrolyttemperatur 40 – 50°C
 leichte Warenbewegung
 kathodische Stromdichte 1 A/dm²
 Expositionszeit 4 bis 6 min
 20 Anoden: platinisiertes Titan oder Graphit

Versuchsdurchführung wie im Beispiel 2. Die im Beispiel 2 angegebenen Korrosionsteste werden bestanden.

25

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen von Beschichtungen, bei dem eine Palladium/Nickel-Legierungsschicht als Zwischenschicht zwischen einem nicht-korrosionsbeständigen oder wenig korrosionsbeständigen metallischen Grundmaterial und einer nach dem PVD-Verfahren aufgetragenen Beschichtung verwendet wird, wobei die Palladium/Nickel-Legierungsschicht aus einem wässrigen Elektrolyten von Palladium- und Nickelaminen mit einem Palladiumgehalt im Bereich von 2 bis 20 g/l und einem Nickelgehalt im Bereich von 5 bis 30 g/l abgeschieden wird und bei dem Elektrolyten das Palladium/Nickel-Verhältnis so eingestellt wird, dass die galvanisch abgeschiedene Legierung einen Palladiumgehalt von 30 bis 90 Gew.-% aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Elektrolyt Leitsalze und/oder organische Zusätze enthält, die Schwefel aufweisen können, mit der Massgabe, dass die Elektrolytkomponenten so ausgewählt werden, dass bei Mitabscheidung von Schwefel dieser höher als zweiwertig ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 mit der Massgabe, dass bei dem Elektrolyten das Palladium/Nickel-Verhältnis so eingestellt wird, dass die galvanisch abgeschiedene Legierung einen Palladiumgehalt von 60 bis 85 Gew.-% aufweist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit der Massgabe, dass der Elektrolyt Zusätze aliphatischer, ungesättigter und/oder heterocyclischer Sulfonsäuresalze sowie gegebenenfalls Leitsalze, ausgewählte aromatische Sulfonimide als Zugspannungsminderer bzw. Korrosionsschutz-Additiv und ferner nichtionogener und/oder anionenaktiver Netzmittel aufweist und dass der Zusatz aliphatischer ungesättigter und/oder heterocyclischer Sulfonsäuresalze aus einem Alkalisalz, insbesondere einem Natriumsalz, der Vinyl-, Allyl-,

Propin-, Methallyl-, N-Bezylpyridinium-2-ethyl-sulfonsäure, N-Pyridiniumpropylsulfobetain, N-Pyridiniummethylsulfobetain oder mehreren dieser Stoffe besteht.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit der Massgabe, dass es sich bei dem metallischen Grundmaterial um Aluminium, Blei, Kupfer, Magnesium, Nickel, Silber, Stahl, Zink oder darauf basierenden Legierungswerkstoffen handelt, die zusätzlich galvanisch oder stromlos mit einer matten, glänzenden, halbgänzenden oder mattglänzenden Unterschicht als Kupfer-, Kupferlegierungs-, Nickel-, Nickellegierungs-, Silber- oder Zinnlegierungsschicht bzw. Schichtsystemen derselben versehen sein können.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit der Massgabe, dass es sich bei dem metallischen Grundmaterial um eine galvanisch aufgebraachte Oberflächenschicht auf einem galvanisierfähigen Kunststoffbauteil, insbesondere um matte, glänzende, halbgänzende oder mattglänzende Kupfer-, Kupferlegierungs-, Nickel-, Nickellegierungs-, Silber- oder Zinnlegierungs-Schichten einzeln oder in Schichtkombinationen handelt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit der Massgabe, dass es sich bei der nach dem PVD-Verfahren aufgebraachten Beschichtung um eine solche aus einem Stoff der Metallboride, -carbide, -nitride, -oxide, -silicide der Elemente der 4. bis 6. Nebengruppe des Periodensystems einzeln oder in Kombinationen handelt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, mit der Massgabe, dass die nach dem PVD-Verfahren aufgebraachte Beschichtung zusätzlich entsprechende Beimengungen von Aluminium, Cobalt, Gold, Kohlenstoff, Kupfer, Nickel, Palladium enthält.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit der Massgabe, dass es sich bei der nach dem PVD-Verfahren aufgebraachten Beschichtung um eine solche aus metallischem Aluminium, Titan, Zirkon oder Tantal handelt, die nachträglich chemisch oder elektrochemisch oberflächenoxidiert werden können.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit der Massgabe, dass es sich bei der nach dem PVD-Verfahren aufgebraachten Beschichtung um eine solche aus amorphem und/oder diamantähnlichem Kohlenstoff handelt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 mit der Massgabe, dass zum Zwecke der Herstellung einer porenfreien oder zumindest weitgehend porenarmen Palladium/Nickel-Zwischenschicht diese in ihrer Schichtdicke der Rauhtiefe des Grundmaterials und/oder der darauf galvanisch abgesetzten Unterschicht angepasst wird und eine Minstdicke von 0,1 µm aufweist.

12. Verfahren nach Anspruch 11 mit der Massgabe, dass die durchschnittliche Schichtdicke der Palladium/Nickel-Zwischenschicht im Bereich von 0,5 bis 5 µm liegt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 mit der Massgabe, dass die nach dem PVD-Verfahren aufgebraachte Beschichtung eine Dicke im Bereich 0,1 bis 5 µm, insbesondere im Bereich 0,3 bis 1 µm aufweist.

14. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zum Aufbringen technisch funktioneller Schichtsysteme zwecks Substituierung von Hartchromüberzügen durch die Kombination aus der Palladium/Nickel-Zwischenschicht und der mittels PVD-Verfahren aufgebraachten Deckschicht.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65