



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäss § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

202 313

Int.Cl.³

3(51) C 25 D 3/02

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 25 D/ 2367 127
(31) 224762;335282
319672

(22) 13.01.82
(32) 13.01.81;28.12.81
09.11.81

(44) 07.09.83
(33) US;US
US

(71) siehe (73)

(72) JOSEPH, ADY;CA;MAYER, LILY;IL;MIUTEL, ALEXANDER;CA;

(73) METAFUSE LTD, REXDALE, CA

(74) PAB (PATENTANWALTSBUERO BERLIN) 1485457 1130 BERLIN FRANKFURTER ALLEE 286

(54) LOESUNG ZUM SCHMELZEN EINES ZWEITEN METALLS IN EINEM ERSTEN METALL

(57) Mit der Erfindung wird die Möglichkeit geschaffen, aufgelöstes Metall in einfacher und wirtschaftlicher Weise bei Umgebungstemperaturen mit einem ersten Metall zu verschmelzen, ohne daß hierbei die sonst üblichen physikalischen oder chemischen Veränderungen auftreten. Erfindungsgemäß besteht die Lösung aus 0,10 bis 10 Masse-% des zweiten Metalls in einer dissoziierbaren Form und einem Lösungsmittel, das aus Wasser, einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch derselben besteht. Die Leitfähigkeit der Lösung soll in einem Bereich zwischen 10 und 80 Ohm cm liegen.

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft verschiedene neuartige Lösungen, die besonders für das Binden eines Materials an ein anderes, vor allem eines Metalls an ein anderes, nach dem in US-PA 224.762, eingereicht am 13. Januar 1981, und US-PA 319.672, eingereicht 9. November 1981, beschriebenen und beanspruchten Verfahren von Nutzen ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

In US-PA 319.672 wird ein Verfahren beschrieben und beansprucht, bei dem in oder auf ein erstes Metall oder ein anderes elektrisch leitendes Material ein zweites Metall oder elektrisch leitendes Material durch folgende Schritte geschmolzen wird:

Das zweite leitende Material wird mit einer benachbarten Fläche des ersten leitenden Materials in Kontakt gebracht, wobei das zweite leitende Material die Form einer dissoziierbaren Lösung aufweist; und

ein zerhacktes elektrisches Signal mit einer bestimmten Frequenz wird an das erste und zweite Material angelegt, wodurch das zweite Material auf das erste Material aufgeschmolzen wird.

Gemäß diesem Verfahren kann die Lösung des zweiten Materials wässrig oder organisch sein. Vorzugsweise wird eine wässrige Lösung mit einem pH-Wert von 0,4 bis 14 verwendet, wobei die Menge des darin enthaltenen zweiten Materials im Bereich von 0,10 bis 10 Masse% der Lösung liegt und der spezifische Widerstand der Lösung im Bereich von 10 bis 80 Ohm-cm liegt.

Vorzugsweise sind das erste und das zweite Material je ein Metall. Zum Beispiel kann das erste Material Eisen oder eine Eisenlegierung und das zweite Material Molybdän, Wolfram oder Indium sein. Eine große Vielzahl Eisen- und/oder Nicht-Eisenkombinationen sind möglich.

Wie erwähnt, wird in dem Verfahren der US-PA 319.672 sowie einer Ausführungsform des Verfahrens von US-PA 224.762 die Verwendung einer Lösung vorgeschlagen, die das Metall, das (anschließend als das "zweite Metall" bezeichnet) mit einem anderen

(anschließend als das "erste Metall" bezeichnet) verschmolzen werden soll, enthält, wobei vorgesehen ist, daß unter der Bezeichnung "Metall" sowohl Metallegierungen als auch einzelne Metall zu verstehen sind.

Es ist zu beachten, daß in der US-PA 224.762 und einer anderen US-PA 319.678 auch ein anderes Verfahren für das Verschmelzen von Metallen dargelegt wird, bei dem beide Metallkomponenten feste Form aufweisen. Dieses andere Verfahren kann der Einfachheit halber als "Feststoff-mit-Feststoff"-Verschmelzen bezeichnet werden. Die Erfindung betrifft dagegen nur die Lösungen zur Anwendung in dem alternativen Verfahren, bei dem eines der zu verschmelzenden Metalle anfangs in Form einer Lösung verwendet wird. Dieses wird der Einfachheit halber als "Flüssigkeit-mit-Feststoff-Verschmelzen" genannt.

Verschiedene der in US-PA 319.672 dargelegte und andere hier beschriebene Lösungen sind neu und bilden die Grundlage der Erfindung. Allgemein beschrieben sind diese Lösungen wäßrig, sie haben einen pH-Wert von etwa 0,4 bis 14, einen spezifischen Widerstand von 10 bis 80 Ohm-cm und enthalten:

- (1) Eine Verbindung eines dissoziierbaren mehrwertigen Metalls, das mit dem anderen Metall verschmolzen werden soll;
- (2) eine Verbindung, die einen Komplex mit Verbindung (1) bilden kann, wobei die Verbindungen (1) und (2) entweder in Wasser löslich sind oder einen in Wasser löslichen Komplex bilden;
- (3) einen Stabilisator, der die Aufgabe hat, (1) und (2) und deren Komplex in Lösung zu halten; und
- (4) einen Katalysator, der die Aufgabe hat, die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen und die Wertigkeit des mehrwertigen Metalls auf eine geringere Wertigkeit zu reduzieren und den Komplexbildungsvorgang zwischen (1) und (2) zu katalysieren. Saures und/oder alkalisches Material kann auch zur Gewährleistung des für die Anwendungsbedingungen entsprechenden pH-Wertes und als Hilfe um die Metallverbindungen (1) und (2) in Lösung zu halten, verwendet werden.

Verschiedene dieser Lösungen können eine ausreichende Menge

eines organischen Lösungsmittels enthalten, um die Auflösung des Metalls und/oder des Komplexes zu gewährleisten.

Bestimmte andere Lösungen können Mittel zur Erhöhung der Leitfähigkeit erforderlich machen. Und je nach dem verlangten Endergebnis können auch Aufheller vorhanden sein. Auch Netzmittel oder oberflächenaktive Mittel können enthalten sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Durch die Verwendung dieser Lösungen hat sich die Möglichkeit ergeben, aufgelöstes Metall unter Anwendung des in der gleichfalls anhängigen US-PA 319.672 beschriebenen Verfahrens auf einfache und wirtschaftliche Weise und bei Umgebungstemperaturen mit einem ersten Metall zu verschmelzen, ohne daß die normalerweise bei den gewöhnlichen Verschmelzungsverfahren auftretenden physikalischen oder chemischen Veränderungen zu verzeichnen sind.

Ausführungsbeispiele:

Diese und andere Aufgaben und Merkmale der Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung und den Zeichnungen klarer hervorgehen, in denen bestimmte spezifische Ausführungsbeispiele dieser Lösungen die Erfindung verdeutlichen und in denen darstellen:

Fig. 1 eine allgemeine perspektivische Ansicht einer Ausführungsform der Anlage, mit der zusammen die erfindungsgemäßen Lösungen verwendet werden;

Fig. 2 eine allgemeine perspektivische Ansicht einer zweiten Ausführungsform einer Anlage, mit der zusammen die erfindungsgemäßen Lösungen verwendet werden können;

Fig. 3 einen schematischen elektrischen Schaltkreis für die Verwendung bei der Erfindung;

Fig. 4 ein Schaltdiagramm eines Oszillators, der in Übereinstimmung mit einem erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiel eingesetzt wird;

Fig. 5 eine Verbund-SEM-Mikroaufnahme, mit rechter und linker Hälfte, einer Kupfermatrix, mit der Molybdän unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus einer Molybdänlösung verschmolzen worden ist. Die linke Hälfte ist eine 1250-fache Vergrößerung und die rechte Hälfte ist eine 8-fache Vergrößerung des markierten Bereichs der linken Hälfte;

Fig. 6 ein Diagramm einer SEM/EPMA-Abtastung der in Fig. 5 gezeigten Probe, die die Verschmelzung von Molybdän mit Kupfer zeigt;

Fig. 7 eine Verbund-SEM-Mikroaufnahme, mit rechter und linker Hälfte, einer Stahlmatrix, mit der Molybdän unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus einer Molybdänlösung verschmolzen worden ist. Die linke Hälfte ist eine 1250-fache Vergrößerung und die rechte Hälfte eine 8-fache Vergrößerung des markierten Bereichs der linken Hälfte;

Fig. 8 ein Diagramm einer SEM/EPMA-Abtastung der in Fig. 7 gezeigten Probe, die die Verschmelzung von Molybdän mit Stahl zeigt;

Fig. 9 eine Verbundmikroaufnahme, mit rechter und linker Hälfte, einer Kupfermatrix, mit der Wolfram unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus einer Wolframlösung verschmolzen wurde. Die linke Hälfte ist eine 1250-fache Vergrößerung und die rechte Hälfte eine 8-fache Vergrößerung der in der linken Hälfte markierten Fläche;

Fig. 10 eine weitere SEM-Mikroaufnahme der Probe von Fig. 9 mit einer 10 000-fachen Vergrößerung eines Teiles des in Fig. 9 markierten Bereichs;

Fig. 11 ein Diagramm einer SEM/EPMA-Abtastung der in den Fig. 9 und 10 gezeigten Probe;

Fig. 12 eine Verbundmikroaufnahme, mit rechter und linker Hälfte, einer Stahlmatrix, mit der Wolfram unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus einer Wolframlösung verschmolzen wurde. Die linke Hälfte ist eine 1310-fache Vergrößerung die die rechte Hälfte eine 8-fache Vergrößerung des markierten Bereichs der linken Hälfte;

Fig. 13 ein Diagramm einer SEM/EPMA-Abtastung der in Fig. 12 gezeigten Probe, die die Verschmelzung von Wolfram mit Stahl zeigt;

Fig. 14 eine Verbundmikroaufnahme, mit rechter und linker Hälfte, einer Kupfermatrix, mit der Indium unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus einer Indiumlösung verschmolzen wurde. Die linke Hälfte ist eine 1250-fache Vergrößerung und die rechte Hälfte eine 8-fache Vergrößerung des markierten Abschnittes der linken Hälfte;

Fig. 15 ein Diagramm einer Elektronenmikrosonden-Abtastung der in Fig. 14 gezeigten Probe;

Fig. 16 eine Verbund-SEM-Mikroaufnahme, mit rechter und linker Hälfte, einer Stahlmatrix, mit der Indium unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus einer Indiumlösung verschmolzen wurde. Die linke Hälfte ist eine 625-fache Vergrößerung und die rechte Hälfte eine 8-fache Vergrößerung des markierten Abschnittes der linken Hälfte;

Fig. 17 ein Diagramm einer SEM/EPMA-Abtastung der in Fig. 16 gezeigten Probe;

Fig. 18 eine Verbund-SEM-Mikroaufnahme, mit rechter und linker Hälfte, einer Kupfermatrix, mit der Nickel unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus einer Nickellösung verschmolzen wurde. Die linke Hälfte ist eine 1250-fache Vergrößerung und die rechte Hälfte eine 8-fache Vergrößerung des markierten Bereichs der linken Hälfte;

Fig. 19 ein Diagramm einer SEM/EPMA-Abtastung der in Fig. 18 gezeigten Probe;

Fig. 20 eine Verbund-SEM-Mikroaufnahme, mit rechter und linker Hälfte, einer Stahlmatrix, mit der Nickel unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus einer Nickellösung verschmolzen wurde. Die linke Hälfte ist eine 1310-fache Vergrößerung und die rechte Hälfte eine 8-fache Vergrößerung der markierten Fläche der linken Hälfte;

Fig. 21 ein Diagramm einer SEM/EPMA-Abtastung der in Fig. 20 gezeigten Probe;

Fig. 22 eine Verbundmikroaufnahme einer Kupfermatrix, mit der Gold verschmolzen wurde. Die linke Hälfte ist eine 1310-fache Vergrößerung und die rechte Hälfte eine 8-fache Vergrößerung des in der linken Hälfte markierten Bereichs;

Fig. 23 ein Diagramm einer SEM/EPMA-Abtastung der in Fig. 22 gezeigten Probe, die in der Kupfermatrix verschmolzenes Gold zeigt;

Fig. 24 eine Verbundmikroaufnahme, mit rechter und linker Hälfte, einer Stahlmatrix, mit der Gold unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus einer Goldlösung verschmolzen wurde. Die linke Hälfte ist eine 1310-fache Vergrößerung und die rechte Hälfte eine 8-fache Vergrößerung des in der linken Hälfte markierten Bereichs;

Fig. 25 ein Diagramm einer SEM/EPMA-Abtastung der in Fig. 23 gezeigten Probe, die in der Stahlmatrix verschmolzenes Gold zeigt;

Fig. 26 eine SEM-Mikroaufnahme in 10 000-facher Vergrößerung einer Kupfermatrix, mit der Chrom unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus einer ersten Chromlösung verschmolzen wurde;

Fig. 27 ein Diagramm einer SEM/EPMA-Abtastung der in Fig. 26 gezeigten Probe, die die Verschmelzung von Chrom und Kupfer zeigt;

Fig. 28 eine SEM-Mikroaufnahme in einer 10 000-fachen Vergrößerung einer Stahlmatrix, mit der Chrom unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus der ersten Chromlösung, wie oben erläutert, verschmolzen wurde;

Fig. 29 ein Diagramm einer SEM/EPMA-Abtastung der in Fig. 28 gezeigten Probe, die die Verschmelzung von Chrom mit Stahl zeigt;

Fig. 30 eine Verbund-SEM-Mikroaufnahme, mit rechter und linker Hälfte, einer Kupfermatrix, mit der Chrom unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus einer zweiten Chromlösung verschmolzen wurde. Die linke Hälfte ist eine 625-fache Vergröße-

rung und die rechte Hälfte eine 8-fache Vergrößerung der in der linken Hälfte markierten Fläche;

Fig. 30A eine weitere vergrößerte SEM-Mikroaufnahme der vergrößerten Fläche von Fig. 30 in einer 10 000-fachen Vergrößerung;

Fig. 32 ein Diagramm einer SEM/EPMA-Abtastung der in Fig. 30 gezeigten Probe, die die Verschmelzung von Chrom mit Kupfer zeigt;

Fig. 33 eine Verbund-SEM-Mikroaufnahme, mit rechter und linker Hälfte, einer Stahlmatrix, mit der Chrom unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus einer zweiten Chromlösung verschmolzen wurde. Die linke Hälfte ist eine 1250-fache Vergrößerung und die rechte Hälfte eine 8-fache Vergrößerung des in der linken Hälfte markierten Bereichs;

Fig. 33A eine weitere vergrößerte SEM-Mikroaufnahme des markierten Bereichs von Fig. 33 in einer 10 000-fachen Vergrößerung;

Fig. 34 ein Diagramm einer SEM/EPMA-Abtastung der in Fig. 32 gezeigten Probe, die die Verschmelzung von Chrom mit Stahl zeigt;

Fig. 35 eine Verbund-Mikroaufnahme, mit rechter und linker Hälfte, einer Kupfermatrix, mit der Cadmium unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus einer ersten Cadmiumlösung verschmolzen wurde. Die linke Hälfte ist eine 1310-fache Vergrößerung und die rechte Hälfte eine 5-fache Vergrößerung der markierten Fläche;

Fig. 36 ein Diagramm einer SEM/EPMA-Abtastung der in Fig. 35 gezeigten Probe, die die Verschmelzung von Cadmium mit Kupfer zeigt;

Fig. 37 eine Mikroaufnahme in 11 500-facher Vergrößerung einer Stahlmatrix, mit der Cadmium unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus einer zweiten Cadmiumlösung verschmolzen wurde;

Fig. 38 ein Diagramm einer SEM/EPMA-Abtastung der in Fig. 37 gezeigten Probe, die die Verschmelzung von Cadmium mit Stahl zeigt;

Fig. 39 eine Verbund-Mikroaufnahme, mit rechter und linker Hälfte, einer Kupfermatrix, mit der Zinn unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus einer ersten Zinnlösung verschmolzen wurde; die linke Hälfte ist eine 655-fache Vergrößerung und die rechte Hälfte eine 8-fache Vergrößerung des markierten Bereichs;

Fig. 40 eine SEM/EPMA-Abtastung der Probe von Fig. 39, die die Verschmelzung von Zinn mit Kupfer zeigt;

Fig. 41 eine Verbund-Mikroaufnahme, mit linker und rechter Hälfte, einer Kupfermatrix, mit der Zinn unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus einer zweiten Zinnlösung verschmolzen wurde; die linke Hälfte ist eine 326-fache Vergrößerung und die rechte Hälfte eine 8-fache Vergrößerung des markierten Bereichs;

Fig. 42 eine SEM/EPMA-Abtastung der Probe von Fig. 41, die die Verschmelzung von Zinn mit Kupfer zeigt;

Fig. 43 eine Verbund-SEM-Mikroaufnahme, mit rechter und linker Hälfte, einer Stahlmatrix, mit der Zinn unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus der zweiten Zinnlösung verschmolzen wurde; die rechte Hälfte ist eine 1310-fache Vergrößerung und die linke Hälfte eine 8-fache Vergrößerung des markierten Abschnittes;

Fig. 44 eine SEM/EPMA-Abtastung der Probe von Fig. 43, die die Verschmelzung von Zinn mit Stahl zeigt;

Fig. 45 eine SEM-Mikroaufnahme in einer 5200-fachen Vergrößerung einer Kupfermatrix, mit der Kobalt unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus einer ersten Kobaltlösung verschmolzen wurde;

Fig. 46 eine SEM/EPMA-Abtastung der Probe von Fig. 45, die die Verschmelzung von Kobalt mit Kupfer zeigt;

Fig. 47 und 47A Mikroaufnahmen einer Kupfermatrix, mit der Silber unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus einer ersten Silberlösung verschmolzen wurde;

Fig. 47 ein Verbund, bei dem die linke Seite eine 625-fache

Vergrößerung ist und die rechte Seite eine 8-fache Vergrößerung des markierten Bereichs;

Fig. 47A eine stärker vergrößerte SEM-Mikroaufnahme des vergrößerten Bereichs von Fig. 47 in einer 10 000-fachen Vergrößerung;

Fig. 48 eine SEM/EPMA-Abtastung der Probe von Fig. 47, die die Verschmelzung von Silber mit Kupfer zeigt;

Fig. 49 eine SEM-Mikroaufnahme einer Kupfermatrix in 10 000-facher Vergrößerung, mit der Silber unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus einer zweiten Lösung verschmolzen wurde;

Fig. 50 eine Elektronenmikrosonden-Abtastung der Probe von Fig. 49, die die Verschmelzung von Silber mit Kupfer zeigt.

In den Fig., die Diagramme darstellen, von Fig. 5 bis Fig. 50, sind die vertikalen Achsen logarithmisch und die horizontalen Achsen linear. Und bei diesen Diagrammen wurde davon ausgegangen, daß als Oberflächenschicht die Stelle gewählt wurde, an der die Konzentration (Masse%) der Matrix und des Elementes, das damit verschmolzen wurde, jeweils 50 % betragen, wie die Verlängerungen angeben.

Die Fig. 1 und 2 dieser Zeichnungen zeigen in allgemein perspektivischer Ansicht eine erfindungsgemäße Anlage, die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt wird.

In Fig. 1, die ein Feststoff-mit-Feststoff-Verfahren wiedergibt, bezeichnet die Zahl 10 eine Energiequelle und 11 einen Oszillator.

Eine Seite des Oszillatorausganges ist mit einer Elektrode 13 durch eine Fassung 12 verbunden. Die Fassung 12 ist mit einem drehbaren Spannfutter versehen und besitzt einen Auslöseschalter, der die Drehgeschwindigkeit der Elektrode 13 steuert. Die Drehzahl ist von 5000 bis 10 000 U/min variabel.

Die Elektrode 13 besteht aus dem mit der Matrix zu verschmelzenen Material. Die Matrix oder das Substrat, für die das Verfahren angewandt werden soll und die behandelt werden soll, ist mit 14 bezeichnet. Die Matrix ist ebenfalls mit der anderen

Seite des Oszillatorausganges durch eine Klemme 15 und eine Leitung 16 verbunden.

Durch diese Verbindungen wird die Elektrode positiv und die Matrix negativ geladen, wenn das Signal angelegt wird.

In Fig. 2 sind die entsprechenden Bestandteile entsprechend nummeriert. Allerdings kann bei diesem Ausführungsbeispiel der angewandte Prozeß als Flüssigkeit-mit-Feststoff-Verfahren bezeichnet werden. In dieser Anlage ist das zu verschmelzende Material in Form einer Lösung vorhanden und befindet sich in einem Behälter 17. Behälter 17 ist durch ein Rohr 18 mit einer Elektrode 19 verbunden. Elektrode 19 ist eine Platte, die mit einem isolierten Griff 20 versehen ist, durch den eine Seite des Ausganges von Oszillator 11 angeschlossen ist. Dieser Ausgang führt in einen Hauptkanal 21 in Elektrode 19. Kanal 21 besitzt eine Reihe von Seitenkanälen 22, die zur Unterseite von Elektrode 20 hin offen sind. Das Fließen von dem Behälter 17 erfolgt durch Schwerkraft oder mit Hilfe einer Pumpe und kann durch ein Ventil wie bei 23 am Griff 20 reguliert werden. Zur weiteren Steuerung, gleichmäßigeren Verteilung der Lösung und zur Verhinderung des Einschlusses von Fremdkörpern ist die Oberfläche von Elektrode 19 vorzugsweise mit einer durchlässigen Membran wie Baumwolle oder Nylon überzogen.

Zur Erzielung der Verschmelzung hat sich herausgestellt, daß die Anlegung von $50\,000\text{ Watt/cm}^2$ oder andererseits die Anlegung von Strom in der Größenordnung von $10\,000\text{ A/cm}^2$ erforderlich ist.

Vom praktischen Standpunkt aus können $10\,000\text{ A/cm}^2$ nicht konstant ohne Schaden für die zu behandelnde Matrix angelegt werden.

Es hat sich jedoch als durchführbar erwiesen, ein Impulssignal von 2,5 Mikrosekunden bis 28,6 Nanosekunden mit einer Stärke von 3 A an die Elektrode anzulegen, wodurch die Verschmelzung auf einer Fläche von etwa $0,3\text{ mm}^2$ erfolgt.

Um die Verschmelzung auf einer Fläche mit der in Fig. 1 gezeigten Anlage zu ermöglichen, sind die Elektrode 13, Matrix 14

und der Oszillatorausgang wie gezeigt miteinander verbunden.

Der Arbeiter bringt die Drehelektrode 13 mit der oberen Fläche der Matrix über der Matrixoberfläche in einer bestimmten Geschwindigkeit in Berührung, um das Elektrodenmaterial auf die Matrix aufzubringen und mit ihr zu verschmelzen.

Es wurde gleichfalls gefunden, daß die kontinuierliche Anlegung eines Wechsignals beträchtliche Wärme in dem Substrat oder der Matrix erzeugt und um diese Wärmeansammlung zu beseitigen und Verschweißungen zu verhüten, ist das in der erfindungsgemäßen Anlage erzeugte Signal ein Halbwellensignal, das die Ableitung von Wärme ermöglicht.

Wie dem Fachmann bekannt ist, hat jedes Material, die Matrix und das aufzubringende Material, spezifische Widerstandskennwerte. Daher wird mit jeder Veränderung in einem dieser Stoffe oder in beiden eine Veränderung im spezifischen Widerstand des Stromkreises verbunden sein.

In Fig. 3 sind R_1 = der Widerstand der Elektrode
 R_2 = der Widerstand der Matrix und
 R_3 = der Widerstand des Stromkreises von 10
und 11.

Eine Veränderung von R_1 und R_2 wird zu Veränderungen der Frequenz des erzeugten Signals und der Amplitude dieses Signals führen.

Wie bereits erwähnt, wird ein Signal mit einer Amplitude von 3 A als die bevorzugte Amplitude angesehen. Ist die Amplitude größer, tritt Entkohlung oder Verbrennen der Matrix auf, und bei unter dieser Amplitude liegenden Werten werden Hydroxide in der Grenzfläche gebildet.

Fig. 4 ist ein schematisches Diagramm einer Oszillatorschaltung, wie sie in einer erfindungsgemäßen Anlage angewandt wird.

In diesem Stromkreis ist eine Energiequelle 30 mit dem Eingang verbunden und an dem Eingang ein Kondensator 31 angeschlossen. Eine Seite des Kondensators 31 ist mit dem LC-Stromkreis 32 verbunden, der eine Regeldrosselspule 33 und einen Kondensator 34 enthält, die parallel geschaltet sind.

LC-Stromkreis 32 ist mit einer Seite einer Kristalloszillator-schaltung verbunden, die Kristall 35, Drosselspule 36, NPN-Transistor 37 und den RC-Stromkreis mit dem Regelwiderstand 38 und dem kapazitiven Widerstand 39 umfaßt.

Dieser Oszillatorstromkreis ist mit dem Ausgang 50 verbunden, und zwar an einer Seite durch den Kondensator 40 und an der anderen Seite durch Diode 41, um an Ausgang 50 ein Halbwellensignal zu erzeugen.

In der tatsächlich eingesetzten Anlage hatten die einzelnen Bestandteile die folgenden Kennwerte:

- 31 = 1,2 μ -Farad
- 32 = 0,3 Pikofarad
- 33 = 0 bis 25 Millihenry
- 35 = 400 bis 30 kHz
- 36 = 20 Millihenry
- 37 = NPN
- 38 = 3,5 μ -Farad
- 39 = 0 bis 500 Ohm
- 40 = 400 μ -Farad
- 41 = Diode

Um die Amplitude des Signals auf 3 A zu halten, wird R_1 -Widerstand 38 variiert; zur Veränderung der Frequenz wird Drosselspule 33 variiert.

Wenn C = der kapazitive Widerstand des Stromkreises von Fig. 3 ist und R_1 , R_2 und R_3 die zuvor erläuterten Widerstände sind, dann kann man davon ausgehen, daß die optimale Frequenz für das Schmelzsignal F_0 durch die Formel

$$F_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad \text{Formel I}$$

bestimmt werden kann, worin $L = R_1 \cdot R_2 \cdot R_3$ und C = kapazitiver Widerstand des Stromkreises.

L und C können mit Hilfe jeder allgemein bekannten Methode bestimmt werden.

F_0 ist von dem zu behandelnden Material und dem aufzutragenden

Material abhängig, wird aber im Bereich von 400 Hz bis 35 MHz liegen. Man nimmt an, daß durch die Frequenz die Geschwindigkeit des Verfahrens bestimmt wird.

Zum Verschmelzen einer bestimmten Fläche wird die Fläche gemessen. Da jede Entladung annähernd $0,3 \text{ mm}^2$ verschmelzen wird, kann die Vorschubgeschwindigkeit durch folgende Formel bestimmt werden:

$$\text{Vorschubgeschwindigkeit} = \frac{F_1 \times 0,3 \times 60/\text{mm}/\text{Minute}}{A} \quad \text{Formel II}$$

$$\frac{F_1}{2} = \frac{F_0}{2} \quad \text{und}$$

A = die zu bedeckende Fläche in mm^2

F_1 ist die Anzahl Entladungen pro Sekunde.

Wie oben gesagt wurde, können die Widerstände R_1 und R_2 nach jeder bekannten Methode gemessen werden.

Es wurde jedoch entdeckt, daß die Messung des Widerstandes in der flüssigen Phase nicht immer gleichbleibend sein muß. In dieser Situation wird der Widerstand in einer Standardweise gemessen. Zwei Elektroden in einem Abstand von 1 cm und mit einer Fläche von 1 cm^2 werden in ein Bad der flüssigen Phase eingesetzt und der Widerstand wurde nach einer Verzögerung von 20 Sekunden gemessen. Nachdem die variablen Parameter bestimmt worden sind und Anlage, Matrix und Sonde wie in den Fig. 1 und 3 verbunden worden sind, wird die Sonde 13 mit der festgelegten Geschwindigkeit über die Oberfläche der Matrix geführt, wobei sie dieselbe berührt.

Von der Drehzahl wird ebenfalls angenommen, daß sie die Qualität der Verschmelzung beeinflusst, wobei eine Drehzahl von 5000 U/min eine Oberflächenbeschaffenheit in einer ungleichmäßigen 200 bis 300 μm Ausführung ergibt und bei einer Drehzahl von 10 000 U/min die Oberflächenbeschaffenheit im wesentlichen eine 15 μm -Ausführung aufweist.

Die Anlage von Fig. 2 wird in der gleichen Weise wie die Anlage von Fig. 1 betrieben und das Verfahren ist im wesentlichen

das gleiche, nur wird eine Flüssigkeit mit einer festen Elektrode verwendet.

In den folgenden spezifischen Beispielen wird die Verwendung von Lösungen in Verbindung mit der Anlage und dem Prozeß ausführlicher beschrieben.

In jedem dieser Beispiele war die Elektrode so angeschlossen, wie es aus der Beschreibung hervorgehen wird, so daß die Elektrode nach dem Laden positiv und die Matrix negativ geladen ist.

Bei dem Einschmelzen eines zweiten leitenden chemischen Elementes in die feste Matrix eines ersten leitenden chemischen Elementes unter Verwendung einer Lösung des zweiten leitenden chemischen Stoffes bei jeder Lösung wurde das Verfahren bei einer Umgebungstemperatur von 20 °C in folgender Weise durchgeführt.

Das Metall der Matrix 14 wurde wie bereits beschrieben mit dem Stromkreis verbunden. Die Frequenz wurde mit Hilfe der oben angeführten Formel bestimmt, und die in dem Behälter 17 befindliche Lösung wurde aufgebracht, indem die Elektrode über eine Oberfläche des ersten Metalls verschieden lange bewegt wurde, wie durch Formel II bestimmt worden war. Um eine gleichmäßige Verteilung der zweiten Metalllösung über der Oberfläche des ersten Metalls zu gewährleisten, wurde die Elektrode mit Baumwollgaze oder Nylon überzogen. Es dürfte klar sein, daß auch andere Stoffe verwendet werden können. Diese Maßnahme diente auch dazu, die Verunreinigung der Lösung bei der Verwendung von Graphitelektroden einzuschränken. Diese zeigten die Neigung, Graphitteilchen im Laufe der Bewegung abzusondern.

Die behandelten Proben wurden anschließend zur Herstellung einer Schnittprobe zersägt, in kaltem Wasser gewaschen, mit Ultraschall gesäubert, in Plaste eingebettet und geschliffen und poliert, um eine ebene Oberfläche und eine glatte Kante zu erzielen. Bei anderen Proben von weicheren Metallen, bei denen die Gefahr bestand, daß die Kante beim Schleifen abbricht, wurden zwei mit den behandelten Oberflächen aneinander gelegt, wie zuvor eingebettet und geschliffen und poliert.

Nach dem Einbetten wurde die Probe geätzt, wobei für Stahl,

das eisenhaltige Substrat, Nital und Ammoniumhydrogenperoxid für Kupfer, das Nicht-Eisensubstrat, verwendet wurden.

Im Laufe einiger Anwendungsfälle machten sich manchmal Einstellungen entweder hinsichtlich der Frequenz oder der Auftragungsgeschwindigkeit erforderlich. Diese waren durch Veränderungen in der Zusammensetzung der Lösung oder Abweichungen bei der Matrix notwendig geworden.

Eine halbquantitative Elektronensonden-Mikroanalyse von verschmolzenen Grenzflächen wurde unter Einsatz einer Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy energiedispersiven Röntgenstrahlen-Spektroskopie (EDX) und eines Rastermikroskopes (SEM) vorgenommen.

Die Oberfläche des Einbettungsplastes wurde leitend gemacht, indem auf sie eine 20 μ m dicke Schicht von Kohlenstoff in einem Vakuumverdampfer aufgedampft wurde. Durch diese Maßnahme wurde die Entstehung elektrischer Ladungen auf einem ansonsten nicht leitenden Material und eine daraus folgende Instabilität des SEM-Bildes verhindert. Kohlenstoff, der keine durch die EDX nachweisbare Strahlung erzeugt, wurde gegenüber einer üblicheren metallischen Beschichtung bevorzugt, um Interferenz einer derartigen Beschichtung bei der Elementaranalyse auszuschalten.

Die Arbeitsbedingungen des SEM wurden so gewählt, daß Störsignale und die Kontinuumsstrahlung auf ein Mindestmaß beschränkt wurden und gleichzeitig die best mögliche Raumaufklärung erzielt wird.

Die allgemein für die Elementaranalyse durch EDX angewandten Bedingungen waren wie folgt:

Beschleunigungspotential	10 bis 20 kV
Endöffnung	200 bis 300
Fleckengröße	50 nm
Strahlstrom	100 bis 300 pA
Arbeitsabstand	12 bis 34 mm
Vergrößerungsfaktor	5000 bis 10 000
Prüfkörperwinkel	Senkrecht zum Strahl

Ableitungswinkel	225°
Zählrate	800 bis 2000 Hz
Zeit unter Spannung	60 bis 180 s

Die Energieeichung wurde unter Einsatz von Al K α Emission bei 1,486 keV und Cu K bei 8,040 keV überprüft.

Eine standardlose halbquantitative Analyse wurde für die Bestimmung der Elementkonzentration angenommen, bei der Bezugssubstanzen mit Zertifikat (NBS 478, 78 % Cu - 27 % Zn und NBS 479a, Ni, 11 %, Cr 18 %, Fe) zur Bestätigung der Ergebnisse verwendet wurden. Mehrfachanalysen von Bezugssubstanzen stimmten ausgezeichnet mit den bestätigten Werten von NBS überein. Es wurde eine durchschnittliche Genauigkeit von ± 1 % erzielt. Eine Größe von analysiertem Volumen wurde aus der folgenden Gleichung 1 errechnet:

$$p^R(x) = 0,064 (E_0^{168} - E_c^{168})$$

worin bedeuten:

- $R(x)$ = der Massebereich (das Röntgenstrahl-Erzeugungsvolumen)
- p = Dichte des analysierten Materials
- E_0 = das Beschleunigungspotential
- E_c = eine kritische Erregungsenergie

Der Durchmesser von analysiertem Volumen wurde für typische analysierte Elemente berechnet und wie folgt ermittelt:

Ni	0,46
Cu	0,39
Fe	0,55
W	0,30

Zur Ermittlung der Diffusionstiefe wurde ein statischer Strahl in Intervallen, die größer waren als der oben genannte Massebereich, über die Grenzfläche geführt. Dadurch war die Genauigkeit der Analyse gesichert.

Die Ergebnisse der Elementkonzentration wurden für jeden gemessenen Punkt an der Verschmelzungsgrenzfläche in Masse% angegeben.

Wie oben bereits erwähnt wurde, sind die in US-PA 319.672 of-

fenbarten Metallösungen neu und bilden die Grundlage für die Erfindung. Allgemein beschrieben sind diese Lösungen wäßrig, haben einen pH-Wert von etwa 0,4 bis 14, einen spezifischen Widerstand von 10 bis 80 Ohm-cm und enthalten folgendes:

- (1) eine Verbindung eines dissoziierbaren mehrwertigen Metalles, das mit dem anderen Metall verschmolzen werden soll;
- (2) eine Verbindung, die mit Verbindung (1) einen Komplex bilden kann, wobei Verbindung (1) und (2) entweder in Wasser löslich sind oder einen in Wasser löslichen Komplex bilden;
- (3) einen Stabilisator, der die Aufgabe hat, (1) und (2) und den Komplex daraus in Lösung zu halten; und
- (4) einen Katalysator, der zur Förderung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Reduzierung der Wertigkeit des mehrwertigen Metalls auf eine geringere Wertigkeit und zum Katalysieren der Komplexbildung zwischen (1) und (2) dient. Saures und/oder alkalische Material kann auch verwendet werden, um den entsprechenden pH-Wert für die Anwendungsbedingungen zu gewährleisten und zu helfen, die Metallverbindungen (1) und (2) in Lösung zu halten.

Verschiedene dieser Lösungen können eine ausreichende Menge eines organischen Lösungsmittels enthalten, um die Auflösung des Metalls und/oder des Komplexes zu sichern.

Verschiedene andere Lösungen können Mittel zur Erhöhung der Leitfähigkeit erforderlich machen. Je nach dem verlangten Endergebnis können auch Aufhellungsmittel enthalten sein. Auch Netzmittel oder oberflächenaktive Mittel können vorhanden sein.

Eine Vielzahl dissoziierbarer mehrwertiger Metallverbindungen, gewöhnlich metallische Salze oder Säuren, können als Komponente (1) verwendet werden, vorausgesetzt, daß sie in dem Lösungsmedium löslich sind. Typische Verbindungen umfassen: Natriummolybdat, Natriumwolframat, Indiumsulfat, Nickeldisulfat, Nickeldichlorid, Goldchlorwasserstoffsäure, Chromtrioxid, Chromsulfat, Chrom(III)-chlorid, Cadmiumchlorid, Cadmiumsulfat, Zinndichlorid, Kobaltsulfat, Silbercyanid, Silbernitrat.

Normalerweise wird Komponente (1) in einer zwischen 0,10 bis

10 Masse% in bezug auf die Gesamtmasse der Lösung variierenden Menge verwendet. Es ist jedoch einleuchtend, daß auch andere Mengen verwendet werden können, wobei die jeweilige Menge, die in einem bestimmten Fall verwendet wird, von den anderen Einsatzbedingungen abhängen wird.

Als Komponente (2) brauchbare repräsentative Metallkomplexbildungsmittel umfassen solche wie Pyrophosphat, Äthylendiamintetraessigsäure, Zitronensäure und Kaliumjodid und dergleichen. Die Pyrophosphate dienen auch als Stabilisierungsmittel.

Diese Komponente wird normalerweise aus 3 bis 10 Masse% Lösung bestehen. Die Menge kann jedoch variiert werden und sollte so gewählt werden, daß eine optimale Komplexbildung mit (1) erzielt wird.

Als Komponenten 3 bzw. 4 können die verschiedenen Stabilisatoren und Katalysatoren verwendet werden. Typische Stabilisatoren sind folgende: Borsäure, Zitronensäure oder Citrate, Pyrophosphate, Acetate und Aluminiumsulfat; geeignete Katalysatoren umfassen dagegen Metallionen wie Eisen, Nickel, Antimon und Zink, und organische Verbindungen wie Dextrin, Hydrochinon, Gelatine, Pepsin und Akaziengummi.

Die Menge dieser Komponenten kann variiert werden, wird aber gewöhnlich im Bereich von 0,01 bis 0,5 Masse% der Lösung liegen.

Zur Erzielung des verlangten pH-Wertes können die verschiedensten Stoffe verwendet werden. Typische Säuren und Basen sind die folgenden:

Säuren: Schwefel-, Salz-, Fluorwasserstoff-, Orthophosphor-, Zitronen- und Oxalsäure.

Basen: Ammoniumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und basische Salze wie Alkalicarbonate und -hydrogencarbonate.

Typische Aufhellungsmittel sind Formaldehyd und Kohlenstoffdisulfid. Ein in einigen Lösungen verwendetes oberflächenaktives Mittel oder Netzmittel ist Natriumlaurylsulfat. Andere Fachleuten bekannte Mittel können gleichfalls verwendet werden.

In einigen Lösungen kann ein die Leitfähigkeit erhöhendes Mittel wie Natriumsulfat verwendet werden.

Man wird feststellen, daß in den folgenden Beispielen II, III und IV Eisen(II)- und Eisen(III)-ionen in der Lösung vorgesehen werden. Während das Eisen anscheinend gleichzeitig mit Molybdän zur Matrix übertragen wurde, gab es keinen sichtbaren Einfluß des Materials auf die Matrix oder das damit verschmolzene Molybdän.

Es wurde gefunden, daß die Übertragung von Molybdän in die Matrix durch die Gegenwart von Eisen(III)- oder Eisen(II)-ionen verstärkt wurde. Der genaue Ablauf dieses Mechanismus ist nicht bekannt, man nimmt aber an, daß durch die Anwesenheit dieser Eisenionen Komplexe gebildet werden, die die Reduzierung von Mo^{+6} auf geringere Wertigkeiten begünstigen.

Bestimmte weitere Lösungen erfordern Komplexbildungsmittel für das zweite leitfähige chemische Element, die die Ausfällung des zweiten Elementes verhindern. Solche Mittel waren beispielsweise Zitronensäure oder Natriumpyrophosphat oder Äthylidiamintetraessigsäure oder deren Äquivalente.

Wenn erforderlich, wird auch in bestimmten Lösungen ein geeigneter Puffer verwendet.

Das Wasser ist stets entmineralisiert.

Für bestimmte Anwendungsfälle, wo das Äußere des Produktes ansprechend sein soll, können geringe Mengen von Aufhellungsmitteln wie Formaldehyd, Kohlenstoffdisulfid, Benzol, Sulfonsäure oder deren Äquivalente zugegeben werden.

In diesen Beispielen handelte es sich, wenn nichts anderes angegeben wurde, bei der Stahlmatrix um ASA 1018 und das Kupfer war die ASTM B-1333 Legierung 110.

Beispiel I

Stahl Atlas A151 1020 wurde mit der Anlage von Fig. 2 als Matrix 14 verbunden, und eine 10 %ige Lösung von Ammoniummolybdat in Wasser wurde in Behälter 17 gegeben.

Folgende Kennwerte und Behandlungsbedingungen wurden herange-

zogen:

Matrixwiderstand	0,0018 Ohm
+ Sondenwiderstand	150 Kiloohm
Stromkreiswiderstand	0,01 Ohm
Frequenz	650 Hz bei 0,4 Pikofarad
Kontaktfläche	2 cm ²
Geschwindigkeit	60 cm/Minute
Behandlungstiefe	0,5 μ m
Oberflächenzunahme	15 μ m

+ Bestimmt durch Messungen auf 1 cm² Platten, die 1 cm Abstand voneinander hatten, nach einer Verzögerung von 20 Sekunden.

Die Probe von Beispiel I wurde einem Wärmekorrosionstest unterzogen. 25 %ige Schwefelsäure wurde 20 Minuten lang bei 325 °C auf die Oberfläche aufgetragen, ohne daß irgendeine Oberflächenpenetration zu verzeichnen war.

Beispiel II

Es wurde eine wäßrige Lösung mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Name</u>	<u>Gramm/Liter</u>
Natriummolybdat	37,8
Eisen(II)-ammoniumsulfat	7
Eisen(III)-ammoniumsulfat	8,6
Zitronensäure	66,0
Wasser (destilliert)	997 ml
Natriumlaurylsulfat	0,5
Ammoniumhydroxid	bis zum verlangten pH-Wert
Akaziengummi (Gummi arabikum)	0,1 - 0,2
Formaldehyd	7,5 ml

Die Lösung hatte folgende Kennwerte:

pH-Wert	= 7,5
spezifischer Widerstand	= 19 Ohm-cm
Mo ⁺⁶ Konzentration	= 1,8 Masse%
Fe ⁺²	= 0,10 Masse%
Fe ⁺³	= 0,10 Masse%

Die Mo^{+6} -Konzentration kann von 1,5 bis 2,5 Masse% variiert werden, der pH-Wert zwischen 7,2 und 8,2 und der spezifische Widerstand zwischen 17 und 25 Ohm-cm.

Reaktionsbedingungen

Matrix:	: Kupfer
Elektrode	: Graphit
Elektrodenüberzug	: Baumwollgewebe
Frequenz	: 9,09 kHz
Auftragungsgeschwindigkeit	: 736,2 mm/Minute
Auftragungsdauer	: 2 Minuten

In den in den Beispielen II und III erläuterten Lösungen diente das Vorhandensein der Eisen(II)- und Eisen(III)-ionen vermutlich zur Reduzierung des Wertigkeitszustandes von Mo^{+6} auf einen Zustand geringerer Wertigkeit. Während Eisen wahrscheinlich gleichzeitig wie in Fig. 6 gezeigt übertragen wird, übt es offensichtlich keine Materialwirkung auf die Kennwerte der Matrix oder des Molybdäns aus.

Eine Untersuchung der Probe mit einem Lichtmikroskop zeigt einen durchgehenden Überzug von Molybdän, der frei von Grübchenbildung ist und eine dunkelsilberne Färbung hat.

Wie in der untenstehenden Tabelle und Fig. 6 angegeben ist und eine SEM/EPMA-Abtastung der Grenzfläche zwischen der Matrix und dem aufgetragenen Metall zeigt, ist Molybdän bis zu einer Tiefe von mindestens 4 μm bei einer Schicht auf der Oberfläche von annähernd 1 μm verschmolzen.

Tabelle

<u>Tiefe, μm</u>	<u>Element</u>	<u>Konzentration (Masse%)</u>
0,5	Mo	65,4
	Fe	19,9
	Cu	14,5
1,0	Mo	58,4
	Fe	10,9
	Cu	30,5
2,0	Mo	6,6
	Fe	0,8
	Cu	92,5
3,0	Mo	2,9
	Fe	0,4
	Cu	96,6

(Fortsetzung der Tabelle)

4,0	Mo	0,9
	Fe	0,0
	Cu	98,9

Beispiel III

Es wurde eine wäßrige Lösung mit der gleichen Zusammensetzung wie in Beispiel II hergestellt und unter folgenden Bedingungen aufgetragen:

Reaktionsbedingungen

Matrix	= Stahl (ASA 1018)
Elektrode	= Graphit
Elektrodenüberzug	= Baumwollgewebe
Frequenz	= 4,11 kHz
Auftragungsgeschwindigkeit	= 739,8 mm/Minute
Auftragungsdauer	= 3 Minuten

Die Untersuchung unter dem Lichtmikroskop ergab eine durchgehende, dunkelsilber gefärbte Oberfläche.

Die Mikroaufnahme Fig. 7 zeigt die Ablagerung einer im wesentlichen einheitlichen Schicht von Molybdän in einer Dicke von 1 μ m und von gleichmäßiger Dicke.

Wie in Fig. 8 dargestellt, zeigt eine SEM/EPMA-Abtastung der Grenzfläche zwischen dem Substrat und dem aufgetragenen Metall, daß Molybdän bis zu einer Tiefe von mindestens 10 Mikrometer und ein Molybdängradient vorhanden waren, wie in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle

<u>Tiefe, μm</u>	<u>Element</u>	<u>Konzentration (Masse%)</u>
0,5	Mo	81,0
	Fe	19,0
2	Mo	2,2
	Fe	97,8
3	Mo	0,8
	Fe	99,2
10	Mo	0,6
	Fe	99,4

Beispiel IV

Eine wäßrige Lösung mit folgender Zusammensetzung wurde hergestellt:

<u>Name</u>	<u>Gramm/Liter</u>
Natriumwolframat	31,40
Eisen(III)-ammoniumsulfat	8,63
Eisen(II)-sulfat	4,98
Zitronensäure	66,00
Wasser (destilliert)	1000 ml
Ammoniumhydroxid	bis zum verlangten pH-Wert
Natriumlaurylsulfat	0,1
Formaldehyd	5 ml

Die Lösung hatte folgende Kennwerte:

pH-Wert	= 7,99
spezifischer Widerstand	= 22 Ohm-cm
W^{+6}	= 1,75 Masse%
Fe^{+2}	= 0,1 Masse%
Fe^{+3}	= 0,1 Masse%

Die W^{+6} -Konzentration kann zwischen 1,6 % und 2,5 % variieren, der pH-Wert kann 7,5 bis 8,5 betragen und der spezifische Widerstand kann zwischen 18 Ohm-cm und 24 Ohm-cm liegen.

Reaktionsbedingungen

Matrix	= Kupfer
Elektrode	= Graphit
Überzug	= Baumwollgaze
Frequenz	= 3,83 kHz
Auftragungsgeschwindigkeit	= 689,4 mm/Minute
Auftragungsdauer	= 3 Minuten

Wie die Mikroaufnahmen von Fig. 9 und 10 zeigen, wies die Probe eine gleichmäßige Schicht von Wolfram in einer Dicke von annähernd 1 μ m auf. Eine SEM/EPMA-Abtastung zeigte eine Verschmelzung von Wolfram auf Kupfer bis zu einer Tiefe von mindestens 5,0 Mikrometer, wie in der folgenden Tabelle und Fig. 11 zu sehen ist.

Tabelle

<u>Tiefe, μm</u>	<u>Konzentration (Masse%)</u>		
	W	Fe	Cu
1,0	37,3	38,5	24,2
2,0	4,8	2,1	93,1
3,0	0,5	0,3	99,2
4,0	0,7	0,2	99,1
5,0	0,3	0,2	99,5

Beispiel V

Es wurde eine wäßrige Lösung mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Name</u>	<u>Gramm/Liter</u>
Natriumwolframat	34,00
Eisen(II)-sulfat ¹	4,98
Eisen(II)-ammoniumsulfat ²	7,02
Eisen(III)-ammoniumsulfat	8,62
Zitronensäure	66,00
Wasser (destilliert)	980
Ammoniumhydroxid	bis zum verlangten pH-Wert
Natriumlaurylsulfat	0,10

Anmerkung: Es kann entweder 1 oder 2 verwendet werden.

Die Lösung zeigte folgende Kennwerte:

pH-Wert	= 8
spezifischer Widerstand	= 20,9 Ohm-cm
W^{+6}	= 1,9 Masse%
Fe^{+2}	= 0,1 Masse%
Fe^{+3}	= 0,1 Masse%

Die Konzentration von Wolfram kann zwischen 1,6 und 2,5 Masse% variiert werden; der pH-Wert kann 7,5 bis 8,5 betragen; und die Leitfähigkeit kann zwischen 18,8 Ohm-cm und 22,8 Ohm-cm betragen.

Reaktionsbedingungen

Matrix	= Stahl (ASA 1018)
Elektrode	= Graphit
Elektrodenüberzug	= Baumwollgaze

Frequenz = 4,78
 Auftragungsgeschwindigkeit = 860,4 mm/Minute
 Auftragungsdauer = 3 Minuten.

Eine Untersuchung der Probe durch SEM/EPMA, Fig. 12, zeigte eine Auftragung von Wolfram von annähernd 0,5 μm , und wie aus Fig. 13 und der folgenden Tabelle hervorgeht, wurde Wolfram bis zu einer Tiefe von mindestens 3 μm nachgewiesen.

<u>Tabelle</u>		
<u>Tiefe, μm</u>	<u>Element</u>	<u>Konzentration (Masse%)</u>
0,5	W	52
1	W	6
2	W	1
3	W	1,1

Beispiel VI

Es wurde eine wäßrige Lösung mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Name</u>	<u>Gramm/Liter</u>
Indiumsulfat	40,0
Aluminiumsulfat	9,6
Natriumsulfat	3,5
Gelatine	0,05 - 0,1
Natriumlaurylsulfat	0,1 - 0,2
Wasser (destilliert)	1000 ml

Die Lösung zeigte folgende Kennwerte:

pH-Wert = 1,6
 spezifischer Widerstand = 51,8 Ohm-cm
 Konzentration In^{+3} = 1,75 Masse%
 Konzentration Al^{+3} = 0,077 Masse%

Die Indiumkonzentration kann zwischen 0,2 und 2,2 Masse% variieren; der pH-Wert kann 1,60 bis 1,68 betragen und der spezifische Widerstand kann zwischen 48,8 Ohm-cm und 54,8 Ohm-cm liegen.

Reaktionsbedingungen

Matrix = Kupfer

Elektrode	= Graphit
Elektrodenüberzug	= Baumwollgaze
Frequenz	= 4,75
Auftragungsgeschwindigkeit	= 855 mm/Minute
Auftragungsdauer	= 3 Minuten

Eine Untersuchung der Probe unter dem Lichtmikroskop und dem Rastermikroskop zeigte eine durchgehende Oberfläche frei von Strukturfehlern, wie in Fig. 14 gezeigt wird.

Wie aus der folgenden Tabelle und Fig. 15 hervorgeht, zeigte eine SEM/EPMA-Abtastung der Grenzfläche zwischen der Kupfermatrix und der Indiumschicht eine Auftragung von annähernd 1 μm und ein Verschmelzen des Indiums bis zu einer Tiefe von mindestens 4 μm .

Tabelle

<u>Tiefe, μm</u>	<u>Element</u>	<u>Indiumkonzentration (Masse%)</u>
1	In	90,3
2	In	5,5
3	In	4,3
4	In	3,6

Beispiel VII

Es wurde die Lösung von Beispiel VI verwendet und auf eine Stahlmatrix aufgetragen:

Reaktionsbedingungen

Matrix	= Stahl (ASA 1010)
Elektrode	= Platin
Elektrodenüberzug	= Nylongewebe
Frequenz	= 6,29 kHz
Auftragungsgeschwindigkeit	= 1132,2 mm/Minute
Auftragungsdauer	= 3 Minuten

Wie in den Fig. 16 und 17 gezeigt wird, wurde eine glatte durchgehende Schicht von Indium in einer Dicke von annähernd 1 μm auf die Oberfläche der Matrix aufgetragen. Eine SEM/EPMA-Abtastung, Fig. 16, der Grenzfläche und die folgende Tabelle weisen auf eine Verschmelzung bis zu einer Tiefe von mindestens 3 μm hin:

Tabelle

<u>Tiefe, μm</u>	<u>In (Masse%)</u>	<u>Fe (Masse%)</u>
0,5	91,4	8,6
1,0	5,2	94,8
2,0	1,0	99,0
3,0	0,9	99,1

Fig. 18 zeigt eine feste Schicht von Nickel mit gleichmäßiger Dichte in einer Dicke von annähernd 1,5 μm . Wie aus der folgenden Tabelle und Fig. 19 hervorgeht, zeigt eine SEM/EPMA-Abtastung der Grenzfläche zwischen der Matrix und der Nickelschicht, daß Nickel bis zu einer Tiefe von mindestens 4 μm verschmolzen worden ist.

<u>Tiefe, μm</u>	<u>Element</u>	<u>Masse%</u>
1	Ni	92,6
2	Ni	4,5
3	Ni	3,3
4	Ni	1,0

Beispiel VIII

Es wurde eine wäßrige Lösung mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Name</u>	<u>Gramm/Liter</u>
Nickel(II)-sulfat	248,9
Nickel(II)-chlorid	37,3
Borsäure	24,9
Formaldehyd	3 ml/Liter
Benzolsulfonsäure	10 ml/Liter
Natriumlaurylsulfat	0,1
Wasser (destilliert)	900

Die Lösung zeigte folgende Kennwerte:

pH-Wert	= 3,10
spezifischer Widerstand	= 22,5 Ohm-cm
Konzentration von Ni^{+2}	= 6 Masse%

Die Nickelkonzentration kann zwischen 2 und 10 % variieren; der pH-Wert 3,10 bis 3,50 betragen und der spezifische Wider-

stand zwischen 17 Ohm-cm und 26 Ohm-cm liegen.

Reaktionsbedingungen

Matrix	= Kupfer
Elektrode	= Graphit
Elektrodenüberzug	= Baumwollgaze
Frequenz	= 7,50 kHz
Auftragungsgeschwindigkeit	= 1350 mm/Minute
Auftragungsdauer	= 3 Minuten

Beispiel IX

Es wurde die gleiche Lösung wie für Beispiel X verwendet und auf eine Stahlmatrix aufgebracht:

Reaktionsbedingungen

Matrix	= Stahl ASA (1018)
Elektrode	= Graphit
Elektrodenüberzug	= Baumwollgaze
Frequenz	= 7,50 kHz
Auftragungsgeschwindigkeit	= 1350 mm/Minute
Auftragungsdauer	= 3 Minuten

Wie in Fig. 20 gezeigt wird, ist die Nickelschicht durchgehend und weist eine im wesentlichen einheitliche Dicke von etwa 1,5 μ m auf.

Wie in Fig. 21 gezeigt wird und aus der folgenden Tabelle hervorgeht, wurde Nickel bis zu einer Tiefe von mindestens 3 μ m verschmolzen.

<u>Tiefe, μm</u>	<u>Element</u>	<u>Konzentration (Masse%)</u>
1	Ni	95,9
2	Ni	28,0
3	Ni	0,7

Beispiel X

Es wurde eine wäßrige Lösung in folgender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Name</u>	<u>Gramm/Liter</u>
Goldchlorwasserstoffsäure	2,5
Kaliumferrocyanid	15,0

Kaliumcarbonat	15,0
Wasser (destilliert)	1000 ml

Diese Lösung zeigte die folgenden Kennwerte:

pH-Wert	= 10,99
spezifischer Widerstand	= 40 Ohm-cm
Konzentration von Au^{+3}	= 0,14 Masse%

Der pH-Wert kann zwischen 3,70 und 11 variiert werden, die Konzentrationen von Au^{+3} -Ionen können zwischen 0,1 und 0,5 Masse% betragen und der spezifische Widerstand kann zwischen 40 Ohm-cm und 72 Ohm-cm liegen.

Reaktionsbedingungen

Matrix	= Kupfer
Elektrode	= Platin
Elektrodenüberzug	= Baumwollgaze
Frequenz	= 4,33 kHz
Auftragungsgeschwindigkeit	= 779,4 mm/Minute
Auftragungsdauer	= 2 Minuten

Untersuchungen mit dem Licht- und Rastermikroskop ergaben eine Schicht von Gold auf der Oberfläche mit einer Dicke von annähernd 1,5 μm . Die Schicht war durchgehend und gleichmäßig dicht, wie Fig. 22 zeigt. Eine SEM/EPMA-Abtastung der Grenzfläche zeigte Verschmelzen von Gold bis zu einer Tiefe von mindestens 3 μm , wie aus der folgenden Tabelle und Fig. 23 zu erkennen ist.

<u>Tiefe, μm</u>	<u>Element</u>	<u>Konzentration (Masse%)</u>
0,5	Au	61,3
1,0	Au	9,6
2,0	Au	0,9
3,0	Au	0,5

Beispiel XI

Es wurde eine wäßrige Lösung in der gleichen Zusammensetzung wie in Beispiel X hergestellt:

Reaktionsbedingungen

Matrix	= Stahl
Elektrode	= Graphit
Elektrodenüberzug	= Baumwollgaze
Frequenz	= 3,95 kHz
Auftragungsgeschwindigkeit	= 711,0 mm/Minute
Auftragungsdauer	= 2,0 Minuten

Die Untersuchung mit dem Licht- und Rastermikroskop ergab eine Oberflächenschicht von Gold mit einer Dicke von annähernd 1,0 μm . Die Schicht war einheitlich dick und dicht, wie Fig. 24 zeigt.

Eine SEM/EPMA-Abtastung der Grenzfläche zeigte das Verschmelzen von Gold bis zu einer Tiefe von mindestens 4 μm , wie nachstehende Tabelle und Fig. 25 zeigen.

<u>Tiefe, μm</u>	<u>Element</u>	<u>Konzentration (Masse%)</u>
0,5	Au	84,9
1,5	Au	10,6
2,0	Au	2,1
3,0	Au	0,8
4,0	Au	0,6

Beispiel XII

Es wurde eine wäßrige Lösung mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Name</u>	<u>Gramm/Liter</u>
Chromtrioxid	150
Chromsulfat	0,06
Schwefelsäure	2,15
Natriumsilikat	0,2
Kohlenstoffdisulfid	2 - 3 ml
Natriumlaurylsulfat	0,05
Wasser (destilliert)	bis 1000 ml

Diese Lösung hatte folgende Kennwerte:

pH-Wert	= 0,6
spezifischer Widerstand	= 12 Ohm-cm
Konzentration von Cr^{+6}	= 7,8 Masse%

Kaliumcarbonat 15,0
Wasser (destilliert) 1000 ml

Diese Lösung zeigte die folgenden Kennwerte:

pH-Wert = 10,99
spezifischer Widerstand = 40 Ohm-cm
Konzentration von Au^{+3} = 0,14 Masse%

Der pH-Wert kann zwischen 3,70 und 11 variiert werden, die Konzentrationen von Au^{+3} -Ionen können zwischen 0,1 und 0,5 Masse% betragen und der spezifische Widerstand kann zwischen 40 Ohm-cm und 72 Ohm-cm liegen.

Reaktionsbedingungen

Matrix = Kupfer
Elektrode = Platin
Elektrodenüberzug = Baumwollgaze
Frequenz = 4,33 kHz
Auftragungsgeschwindigkeit = 779,4 mm/Minute
Auftragungsdauer = 2 Minuten

Untersuchungen mit dem Licht- und Rastermikroskop ergaben eine Schicht von Gold auf der Oberfläche mit einer Dicke von annähernd 1,5 μm . Die Schicht war durchgehend und gleichmäßig dicht, wie Fig. 22 zeigt. Eine SEM/EPMA-Abtastung der Grenzfläche zeigte Verschmelzen von Gold bis zu einer Tiefe von mindestens 3 μm , wie aus der folgenden Tabelle und Fig. 23 zu erkennen ist.

<u>Tiefe, μm</u>	<u>Element</u>	<u>Konzentration (Masse%)</u>
0,5	Au	61,3
1,0	Au	9,6
2,0	Au	0,9
3,0	Au	0,5

Beispiel XI

Es wurde eine wäßrige Lösung in der gleichen Zusammensetzung wie in Beispiel X hergestellt:

Reaktionsbedingungen

Matrix	= Stahl
Elektrode	= Graphit
Elektrodenüberzug	= Baumwollgaze
Frequenz	= 3,95 kHz
Auftragungsgeschwindigkeit	= 711,0 mm/Minute
Auftragungsdauer	= 2,0 Minuten

Die Untersuchung mit dem Licht- und Rastermikroskop ergab eine Oberflächenschicht von Gold mit einer Dicke von annähernd 1,0 μm . Die Schicht war einheitlich dick und dicht, wie Fig. 24 zeigt.

Eine SEM/EPMA-Abtastung der Grenzfläche zeigte das Verschmelzen von Gold bis zu einer Tiefe von mindestens 4 μm , wie nachstehende Tabelle und Fig. 25 zeigen.

<u>Tiefe, μm</u>	<u>Element</u>	<u>Konzentration (Masse%)</u>
0,5	Au	84,9
1,5	Au	10,6
2,0	Au	2,1
3,0	Au	0,8
4,0	Au	0,6

Beispiel XII

Es wurde eine wäßrige Lösung mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Name</u>	<u>Gramm/Liter</u>
Chromtrioxid	150
Chromsulfat	0,06
Schwefelsäure	2,15
Natriumsilikat	0,2
Kohlenstoffdisulfid	2 - 3 ml
Natriumlaurylsulfat	0,05
Wasser (destilliert)	bis 1000 ml

Diese Lösung hatte folgende Kennwerte:

pH-Wert	= 0,6
spezifischer Widerstand	= 12 Ohm-cm
Konzentration von Cr^{+6}	= 7,8 Masse%

Der pH-Wert kann zwischen 0,6 und 1,0 variiert werden; die Konzentration von Cr^{+6} -Ionen kann zwischen 3 und 20 Masse% betragen, und der spezifische Widerstand kann zwischen 11 Ohm-cm und 14 Ohm-cm liegen.

Reaktionsbedingungen

Matrix	= Kupfer
Elektrode	= Graphit
Elektrodenüberzug	= Baumwollgaze
Frequenz	= 6,25 kHz
Auftragungsgeschwindigkeit	= 1125 mm/Minute
Auftragungsdauer	= 5,0 Minuten

Untersuchungen mit dem Licht- und Rastermikroskop haben eine Chromschicht auf der Oberfläche von annähernd 1 μm Dicke gezeigt. Die Oberfläche der Schicht war unregelmäßig, aber die Schicht schien frei von Fehlern zu sein und war durchgehend, wie Fig. 26 zeigt.

Eine SEM/EPMA-Abtastung der Grenzfläche zeigte, daß Chrom bis zu einer Tiefe von mindestens 3,0 μm verschmolzen war, wie aus der nachstehenden Tabelle und Fig. 27 hervorgeht.

<u>Tiefe, μm</u>	<u>Element</u>	<u>Konzentration (Masse%)</u>
0,5	Cr	94,0
1,0	Cr	32,0
2,0	Cr	1,8
3,0	Cr	1,0

Beispiel XIII

Es wurde eine wäßrige Lösung mit der gleichen Zusammensetzung hergestellt, wie sie in Beispiel XII verwendet wurde:

Reaktionsbedingungen

Matrix	= Stahl (ASA 1018)
Elektrode	= Graphit
Elektrodenüberzug	= Baumwollgaze
Frequenz	= 6,48 kHz
Auftragungsgeschwindigkeit	= 1166,4 mm/Minute
Auftragungsdauer	= 5,0 Minuten

Untersuchungen mit dem Licht- und Rastermikroskop ergaben eine Chromschicht auf der Oberfläche mit einer Dicke von annähernd 3,0 μm . Sie entsprach der in Fig. 28 gezeigten.

Eine SEM/EPMA-Abtastung der Grenzfläche zeigte eine Verschmelzung von Chrom bis zu einer Tiefe von mindestens 5,0 μm , wie aus der nachstehenden Tabelle und Fig. 29 hervorgeht.

<u>Tiefe, μm</u>	<u>Element</u>	<u>Masse%</u>
1,0	Cr	100
2,0	Cr	97,2
3,0	Cr	20,8
4,0	Cr	2,8
5,0	Cr	2,1

Beispiel XIV

Es wurde eine wäßrige Lösung mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Name</u>	<u>Gramm/Liter</u>
Chrom(III)-chlorid	213
Natriumchlorid	36
Ammoniumchlorid	26
Borsäure	20
Dimethylformamid	400 ml
Natriumacetat	3,0
Natriumlaurylsulfat	0,5
Wasser (destilliert)	bis 1000 ml

Diese Lösung zeigte folgende Kennwerte:

pH-Wert	= 3,0
spezifischer Widerstand	= 17,4 Ohm-cm
Konzentration von Cr^{+3}	= 2,5 bis 3,5

Der pH-Wert kann zwischen 2,5 und 3,5 variiert werden; die Konzentration von Cr^{+3} -Ionen kann zwischen 1,8 und 5,0 Masse% liegen, und der spezifische Widerstand kann 16 Ohm-cm bis 20 Ohm-cm betragen.

Reaktionsbedingungen

Matrix	= Kupfer
Elektrode	= Graphit

Elektrodenüberzug	= Baumwollgaze
Frequenz	= 6,85 kHz
Auftragungsgeschwindigkeit	= 1251 mm/Minute
Auftragungsdauer	= 3,0 Minuten

Die Untersuchung mit dem Licht- und Rastermikroskop ergab eine Chromschicht auf der Oberfläche von annähernd 0,5 μm Dicke. Die Schicht war fest und durchgehend, wie die Fig. 30 und 30A zeigen.

Eine SEM/EPMA-Abtastung der Grenzfläche ergab eine Verschmelzung von Chrom bis zu einer Tiefe von mindestens 3,0 μm , wie die nachstehende Tabelle und Fig. 32 zeigen.

<u>Tiefe, μm</u>	<u>Element</u>	<u>Konzentration (Masse%)</u>
1	Cr	21,2
2	Cr	4,0
3	Cr	0,9

Beispiel XV

Es wurde eine wäßrige Lösung mit der gleichen Zusammensetzung, wie sie für Beispiel XVII hergestellt wurde, verwendet:

Reaktionsbedingungen

Matrix	= Stahl (ASA 1018)
Elektrode	= Graphit
Elektrodenüberzug	= Baumwollgaze
Frequenz	= 6,85 kHz
Auftragungsgeschwindigkeit	= 1251 mm/Minute
Auftragungsdauer	= 3,0 Minuten

Die Untersuchung mit dem Licht- und Rastermikroskop ergab eine Chromschicht auf der Oberfläche mit einer Dicke von annähernd 1,0 μm . Die Oberfläche der Schicht schien etwas unregelmäßig zu sein, aber die Schicht war fest und frei von Fehlern, wie die Fig. 33 und 33A zeigen.

Eine SEM/EPMA-Abtastung der Grenzfläche zeigte eine Verschmelzung von Chrom bis zu einer Tiefe von mindestens 3 μm , wie es aus nachstehender Tabelle und Fig. 34 hervorgeht.

<u>Tiefe, μm</u>	<u>Element</u>	<u>Konzentration (Masse%)</u>
0,5	Cr	97,2
1,0	Cr	97,6
1,5	Cr	22,2
2,0	Cr	1,5
3,0	Cr	0,8

Beispiel XVI

Es wurde eine wäßrige Lösung mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Name</u>	<u>Gramm/Liter</u>
Cadmiumchlorid	6,74
Natriumdiphosphat	54
Wasser (destilliert)	1000 ml

Diese Lösung hatte folgende Kennwerte:

pH-Wert	= 10
spezifischer Widerstand	= 33 Ohm-cm
Konzentration von Cd^{+2}	= 0,32 Masse%

Der pH-Wert kann zwischen 10 und 10,2 variiert werden; die Konzentration von Cd^{+2} -Ionen kann zwischen 0,2 und 0,5 Masse% liegen und der spezifische Widerstand kann 28 Ohm-cm bis 35 Ohm-cm betragen.

Reaktionsbedingungen

Matrix	= Kupfer
Elektrode	= Graphit
Elektrodenüberzug	= Baumwollgaze
Frequenz	= (1) 7,29 kHz; (2) 7,91 kHz
Auftragungsgeschwindigkeit	= (1) 1312,2 mm/Minute; (2) 1423,8 mm/Minute
Auftragungsdauer	= (1) 1,0 min; (2) 3,0 min

Die diesem Beispiel handelte es sich bei der verwendeten Lösung anfangs um die oben erläuterte, die nach den als (1) gekennzeichneten Bedingungen aufgebracht wurde. Eine zweite Lösung, die in Beispiel XVII angeführte, wurde anschließend unter den als (2) gekennzeichneten Bedingungen aufgebracht.

Die Untersuchung mit dem Licht- und Rastermikroskop ergab eine Cadmiumschicht auf der Oberfläche mit einer Dicke von annähernd 4 μm . Diese Schicht war, wie Fig. 35 zeigt, nicht homogen, aber eine SEM/EPMA-Abtastung der Grenzfläche zeigte eine Verschmelzung von Cadmium bis zu einer Tiefe von mindestens 9 μm , wie die nachstehende Tabelle und Fig. 36 zeigen.

<u>Tiefe, μm</u>	<u>Element</u>	<u>Konzentration (Masse%)</u>
2	Cd	77,4
3	Cd	65,2
4	Cd	6,7
5	Cd	1,2
6	Cd	0,48
7	Cd	2,1
8	Cd	2,9
9	Cd	0,89

Beispiel XVII

Es wurde eine wäßrige Lösung mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Name</u>	<u>Gramm/Liter</u>
Cadmiumsulfat	26,65
Natriumchlorid	8,7
Borsäure	15,0
Aluminiumsulfat	17,5
Akaziengummi (Gummi arabicum)	0,25
Natriumtetraborat	5,0
Benzolsulfonsäure	2,5
Natriumlaurylsulfat	0,5
Wasser (destilliert)	1000 ml

Diese Lösung hatte folgende Kennwerte:

pH-Wert	= 3,40
spezifischer Widerstand	= 54 Ohm-cm
Konzentration von Cd^{+2}	= 1,1 %

Der pH-Wert kann zwischen 3,2 und 3,5 variiert werden; die Konzentration von Cd^{+2} -Ionen kann 1 bis 4 Masse% betragen und

der spezifische Widerstand kann zwischen 45 Ohm-cm und 55 Ohm-cm liegen.

Reaktionsbedingungen

Matrix	= Stahl
Elektrode	= Platin
Elektrodenüberzug	= Nylontuch
Frequenz	= 13,7 kHz
Auftragungsgeschwindigkeit	= 2466 mm/Minute
Auftragungsdauer	= 2 Minuten

Die Untersuchung mit dem Licht- und Rastermikroskop ergab eine Cadmiumschicht auf der Oberfläche mit einer Dicke von annähernd 1 μ m. Die Oberfläche der Schicht war unregelmäßig, aber sie war fest und durchgehend, wie aus Fig. 37 zu sehen ist.

Eine SEM/EPMA-Abtastung der Grenzfläche zeigte eine Verschmelzung von Cadmium bis zu einer Tiefe von mindestens 4 μ m, wie aus nachstehender Tabelle und Fig. 38 zu sehen ist.

<u>Tiefe, μm</u>	<u>Element</u>	<u>Konzentration (Masse%)</u>
0,5	Cd	73,3
1,0	Cd	8,8
2,0	Cd	1,4
3,0	Cd	1,2
4,0	Cd	1,1

Beispiel XVIII

Es wurde eine wäßrige Lösung mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Name</u>	<u>Gramm/Liter</u>
Zinn(II)-chlorid	77,3
Natriumhydroxid	66,0
Natriumacetat	14,7
Wasser (destilliert)	1000 ml

Diese Lösung hatte folgende Kennwerte:

pH-Wert	= 12,4
spezifischer Widerstand	= 8,6 Ohm-cm

Konzentration von Sn^{+2} -Ionen = 4 Masse%

Der pH-Wert kann zwischen 11,2 und 12,7 variiert werden; die Konzentration der Sn^{+2} -Ionen kann zwischen 2 und 5 Masse% liegen und der spezifische Widerstand kann 6,2 Ohm-cm bis 10,3 Ohm-cm betragen.

Reaktionsbedingungen

Matrix	= Kupfer
Elektrode	= Graphit
Elektrodenüberzug	= Baumwollgaze
Frequenz	= 9,85 kHz
Auftragungsgeschwindigkeit	= 1773 mm/Minute
Auftragungsdauer	= 2 Minuten

Die Untersuchung mit dem Licht- und Rastermikroskop ergab eine Zinnschicht auf der Oberfläche mit einer Dicke von annähernd 1,2 μm . Die Schicht war einheitlich dick und homogen. Das geht aus Fig. 39 hervor.

Eine SEM/EPMA-Abtastung der Grenzfläche ergab eine Verschmelzung von Zinn bis zu einer Tiefe von mindestens 4 μm , wie aus der nachstehenden Tabelle und Fig. 40 zu sehen ist.

<u>Tiefe, μm</u>	<u>Element</u>	<u>Konzentration (Masse%)</u>
1	Sn	91,4
2	Sn	4,4
3	Sn	0,9
4	Sn	0,5

Beispiel XIX

Es wurde eine wäßrige Lösung mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Name</u>	<u>Gramm/Liter</u>
Zinn(II)-chlorid	9,4
Natriumdiphosphat	44,7
Dextrin	6,25
Wasser (destilliert)	1000 ml
Natriumlaurylsulfat	0,5

Diese Lösung hatte folgende Kennwerte:

pH-Wert	= 9,05
spezifischer Widerstand	= 34 Ohm-cm
Konzentration von Sn^{+2}	= 0,50 Masse%

Der pH-Wert kann zwischen 9 und 9,7 variiert werden; die Konzentration von Sn^{+2} -Ionen kann zwischen 0,4 und 1 Masse% betragen und der spezifische Widerstand kann zwischen 30 Ohm-cm und 36 Ohm-cm liegen.

Reaktionsbedingungen

Matrix	= Kupfer
Elektrode	= Graphit
Elektrodenüberzug	= Baumwollgaze
Frequenz	= 9,85 kHz
Auftragungsgeschwindigkeit	= 1773 mm/Minute
Auftragungsdauer	= 2 Minuten

Die Untersuchung mit dem Licht- und Rastermikroskop ergab eine Zinnschicht auf der Oberfläche mit einer Dicke von annähernd 4 μm . Diese Auftragung scheint aus einer tieferen einheitlichen und im wesentlichen homogenen Schicht mit einer Dicke von annähernd 1 μm und einer äußeren, leicht porösen Schicht mit einer Dicke von annähernd 3 μm zu bestehen, wie in Fig. 41 zu sehen ist.

Eine SEM/EPMA-Abtastung der Grenzfläche ergab eine Verschmelzung von Zinn bis zu einer Tiefe von mindestens 5 μm , wie die nachstehende Tabelle und Fig. 47 zeigen.

<u>Tiefe, μm</u>	<u>Element</u>	<u>Konzentration (Masse%)</u>
1	Sn	97
2	Sn	97,3
3	Sn	94,3
5	Sn	1,0

Beispiel XX

Es wurde eine wäßrige Lösung mit der gleichen Zusammensetzung, wie sie für Beispiel XIX hergestellt wurde, verwendet:

Reaktionsbedingungen

Matrix	= Stahl (ASA 1010)
Elektrode	= Graphit
Elektrodenüberzug	= Baumwollgaze
Frequenz	= 10,61 kHz
Auftragungsgeschwindigkeit	= 1909,8 mm/Minute
Auftragungsdauer	= 3 Minuten

Die Untersuchung mit dem Licht- und Rastermikroskop ergab eine Zinnschicht auf der Oberfläche mit einer Dicke von über 2 μm . Diese Schicht war porös aber durchgehend, wie Fig. 43 zeigt.

Eine SEM/EPMA-Abtastung der Grenzfläche ergab eine Verschmelzung von Zinn bis zu einer Tiefe von mindestens 2 μm , wie aus nachstehender Tabelle und Fig. 44 zu sehen ist.

<u>Tiefe, μm</u>	<u>Element</u>	<u>Masse%</u>
0,5	Sn	96,2
1,0	Sn	81,4
2,0	Sn	2,5

Beispiel XXI

Es wurde eine wäßrige Lösung mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Name</u>	<u>Gramm/Liter</u>
Kobalt(II)-sulfat	252
Natriumfluorid	14
Borsäure	45
Dextrose	5
Natriumlaurylsulfat	0,2
Wasser (destilliert)	1000 ml

Diese Lösung hatte folgende Kennwerte:

pH-Wert	= 6,03
spezifischer Widerstand	= 28,5 Ohm-cm
Konzentration von Co^{+2}	= 5,3 Masse%

Der pH-Wert kann zwischen 4,5 und 6,5 variieren; die Konzentration der Co^{+2} -Ionen kann 2 bis 6 Masse% betragen und der spezi-

fische Widerstand kann zwischen 25 Ohm-cm und 30 Ohm-cm liegen.

Reaktionsbedingungen

Matrix	= Kupfer
Elektrode	= Platin
Elektrodenüberzug	= Nylontüll
Frequenz	= 5,1 kHz
Auftragungsgeschwindigkeit	= 918 mm/Minute
Auftragungsdauer	= 3,0 Minuten

Die Untersuchung mit dem Licht- und Rastermikroskop ergab eine Kobaltschicht auf der Oberfläche mit einer Dicke von annähernd 6,5 μm . Diese Schicht war gleichmäßig und durchgehend, wie die Fig. 45 zeigt.

Eine SEM/EPMA-Abtastung der Grenzfläche zeigte eine Verschmelzung von Kobalt bis zu einer Tiefe von mindestens 20 μm , wie aus nachstehender Tabelle und Fig. 46 hervorgeht.

<u>Tiefe, μm</u>	<u>Element</u>	<u>Konzentration (Masse%)</u>
10	Co	2,65
15	Co	1,6
20	Co	0,87
25	Co	0,44

Aus der visuellen Untersuchung und den vorausgehenden Experimenten ging hervor, daß die Kobaltschicht über einer Höhe von 10 μm extrem dicht war.

Beispiel XXII

Es wurde eine wäßrige Lösung mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Name</u>	<u>Gramm/Liter</u>
Silbercyanid	26
Kaliumcyanid	46
Kaliumcarbonat	37
Natriumlaurylsulfat	.1
Kohlenstoffdisulfid	1 - 2
Wasser (destilliert)	1000 ml

Die Lösung hatte die folgenden Kennwerte:

pH-Wert	= 11,55
spezifischer Widerstand	= 10,5 Ohm-cm
Konzentration von Ag^{+1}	= 2,09 Masse%

Der pH-Wert kann zwischen 11,2 und 11,7 variiert werden; die Konzentration von Ag^{+1} -Ionen kann von 1 bis 3 Masse% betragen und der spezifische Widerstand kann zwischen 8 Ohm-cm und 13 Ohm-cm liegen.

Reaktionsbedingungen

Matrix	= Kupfer
Elektrode	= Platin
Elektrodenüberzug	= Nylon
Frequenz	= 7,7 kHz
Auftragungsgeschwindigkeit	= 1386 mm/Minute
Auftragungsdauer	= 1,0 Minute

Die Untersuchung mit dem Licht- und Rastermikroskop ergab eine Silberschicht auf der Oberfläche mit einer Dicke von annähernd 5 μm . Das Gefüge ist in Fig. 47 und 47A zu sehen.

Eine SEM/EPMA-Abtastung der Grenzfläche ergab eine Verschmelzung von Silber bis zu einer Tiefe von mindestens 3 μm , wie aus der nachstehenden Tabelle und Fig. 48 zu erkennen ist.

<u>Tiefe, μm</u>	<u>Element</u>	<u>Konzentration (Masse%)</u>
1	Ag	98,7
2	Ag	91,4
3	Ag	46,3
4	Ag	2,4
5	Ag	1,0

Beispiel XXIII

Es wurde eine wäßrige Lösung mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Name</u>	<u>Gramm/Liter</u>
Silbernitrat	29
Kaliumjodid	398
Zitronensäure	6
Dextrose	5
Kohlenstoffdisulfid	1,5

Ammoniumhydroxid	bis zum pH-Wert
Wasser (destilliert)	1000 ml

Diese Lösung hatte folgende Kennwerte:

pH-Wert	= 5,6
spezifischer Widerstand	= 6,6 Ohm-cm
Konzentration von Ag^{+1}	= 1,84 %

Der pH-Wert kann zwischen 1,5 und 2 variiert werden; die Konzentration von Ag^{+1} -Ionen kann von 0,5 bis 2,5 Masse% betragen und der spezifische Widerstand kann zwischen 6 Ohm-cm und 12 Ohm-cm liegen.

Reaktionsbedingungen

Matrix	= Kupfer
Elektrode	= Graphit
Elektrodenüberzug	= Baumwollgaze
Frequenz	= 9,5 kHz
Auftragungsgeschwindigkeit	= 1710 mm/Minute
Auftragungsdauer	= 2,0 Minuten

Die Untersuchung mit dem Licht- und Rastermikroskop zeigte eine Silberschicht auf der Oberfläche mit einer Dicke von annähernd 2 μm . Die Struktur wird in Fig. 49 gezeigt.

Eine SEM/EPMA-Abtastung der Grenzfläche ergab eine Verschmelzung von Silber bis zu einer Tiefe von mindestens 2,00 μm , wie aus nachstehender Tabelle und Fig. 50 hervorgeht.

<u>Tiefe, μm</u>	<u>Element</u>	<u>Konzentration (Masse%)</u>
1	Ag	97,7
2	Ag	97,5
3	Ag	28,0
4	Ag	3,8
5	Ag	2,8
6	Ag	1,0

Aus den vorstehenden Beispielen wird deutlich, daß mit Hilfe dieser Lösungen ein zweites in der Lösung befindliches Metall mit einem ersten Metall verschmolzen werden kann.

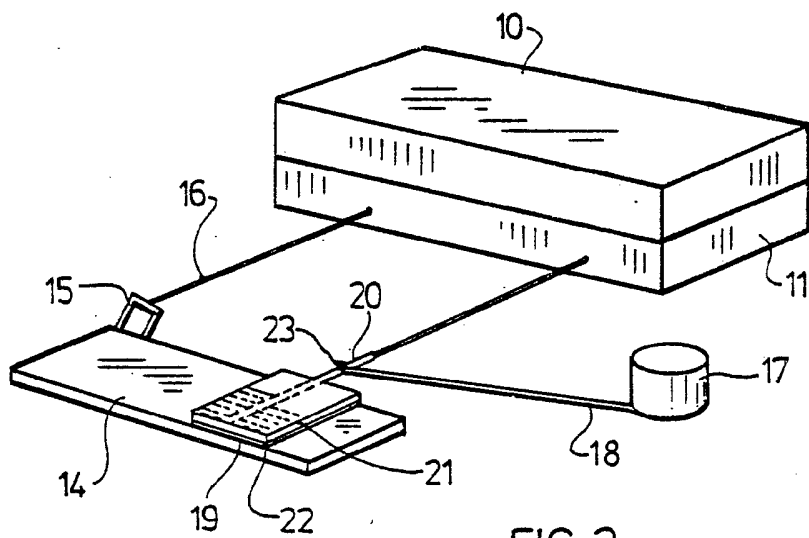
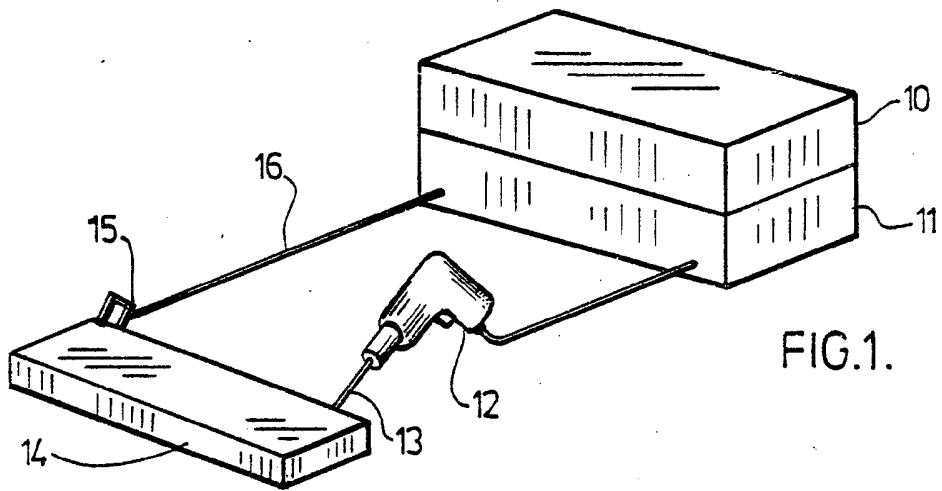
Erfindungsanspruch:

1. Lösung für das Verschmelzen eines zweiten Metalls mit einem ersten Metall, gekennzeichnet dadurch, daß sie besteht aus: 0,10 bis 10 Masse% des zweiten Metalls in einer dissoziierbaren Form und einem aus der Wasser, ein organisches Lösungsmittel oder ein Gemisch davon umfassenden Gruppe ausgewählten Lösungsmittel, wobei die Lösung eine im Bereich von 10 bis 80 Ohm-cm liegende Leitfähigkeit hat.
2. Lösung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem Lösungsmittel um Wasser handelt und die Lösung einen im Bereich von 0,4 bis 14 liegenden pH-Wert hat.
3. Lösung nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie außerdem ein organisches Lösungsmittel enthält.
4. Lösung nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie außerdem ein zweites Metallkomplexbildungsmittel enthält.
5. Lösung nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Lösung weiterhin ein Stabilisierungsmittel enthält, um das zweite Metall in Lösung zu halten.
6. Lösung nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß sie außerdem ein Katalysemittel enthält.
7. Lösung nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß sie außerdem ein Netzmittel enthält.
8. Lösung nach einem der vorstehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß das zweite Metall als Salz oder als eine Säure davon vorhanden ist.
9. Lösung nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß das erste Metall aus der Molybdän, Wolfram, Indium, Nickel, Gold, Chrom, Silber, Cadmium, Zinn, Kobalt und Silber umfassenden Gruppe ausgewählt wird.
10. Lösung nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß die zweiten Metallkomplexbildungsmittel aus der organische Säuren, organische Salze und Halogensalze umfassenden Gruppe ausgewählt werden.

11. Lösung nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß die Stabilisierungsmittel aus der organische Salze oder anorganische Salze umfassenden Gruppe ausgewählt werden.
12. Lösung nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß das Katalysemittel aus der metallische Ionen umfassenden Gruppe ausgewählt wird.
13. Lösung nach Punkt 12, gekennzeichnet dadurch, daß die Metallionen aus der mehrwertige Metalle umfassenden Gruppe ausgewählt werden.
14. Lösung nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß das Katalysemittel aus der Gruppe ausgewählt wird, die eine aus der Dextrin, Hydrochinon, Gelatine, Pepsin oder Akaziengummi umfassenden Gruppe ausgewählte lösliche organische Verbindung umfaßt.

Hierzu 28 Seiten Zeichnungen

236712 7



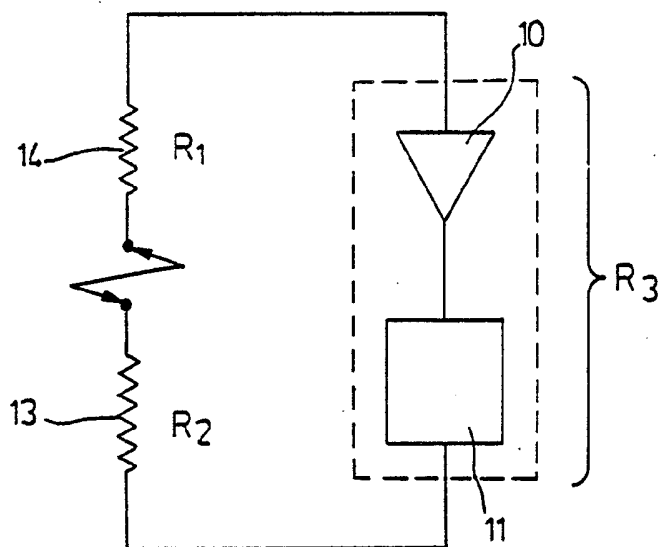


FIG. 3.

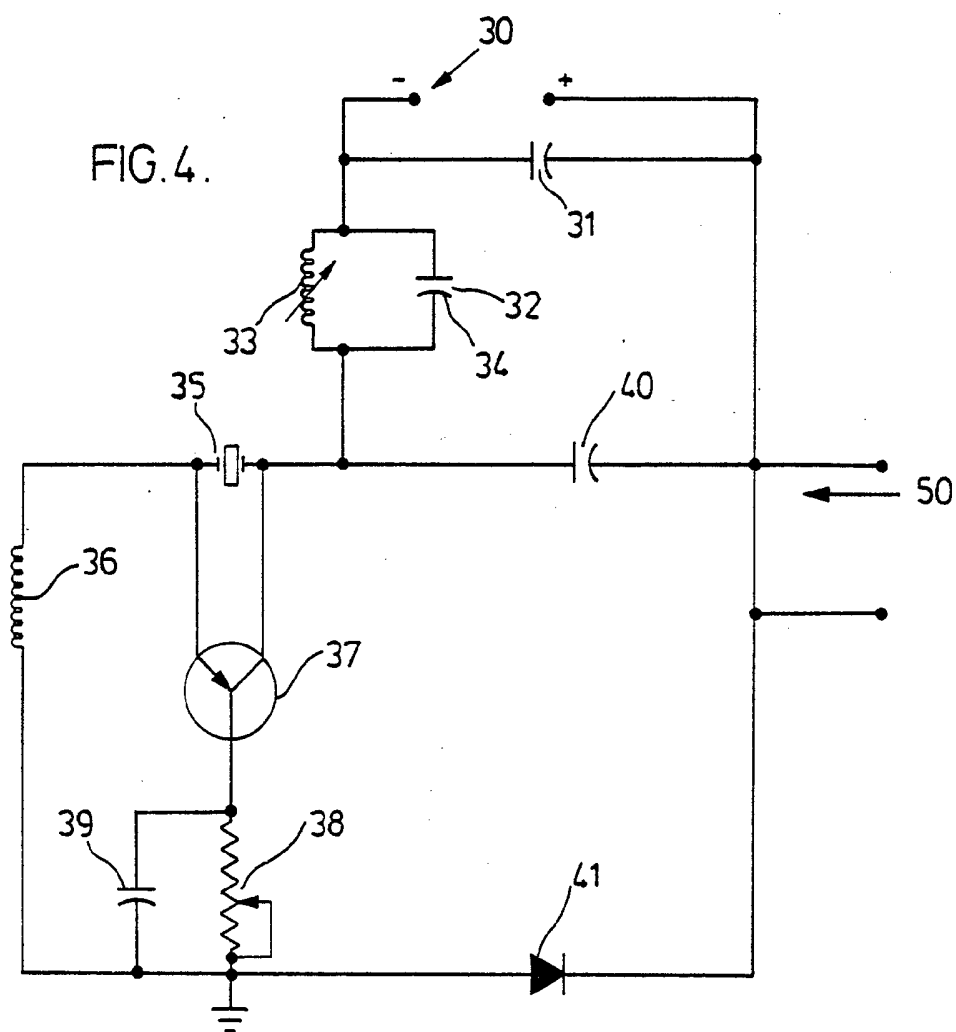


FIG. 4.

236712 7

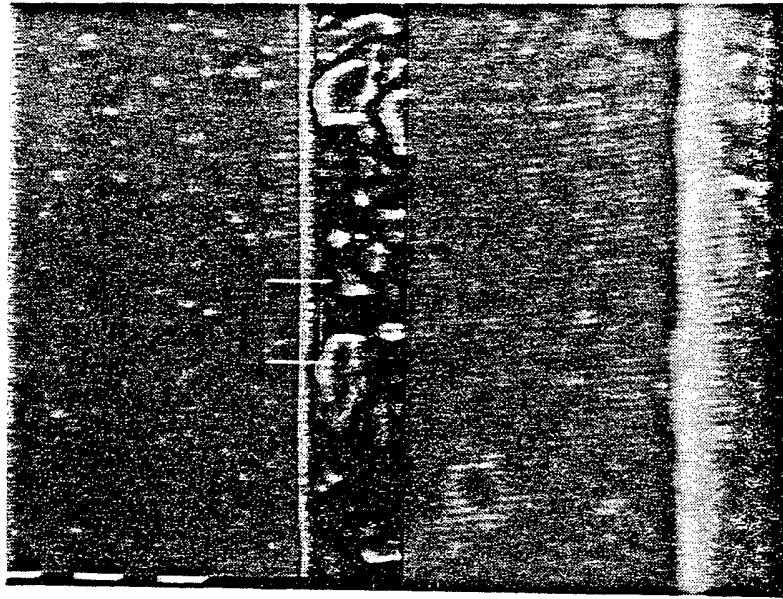
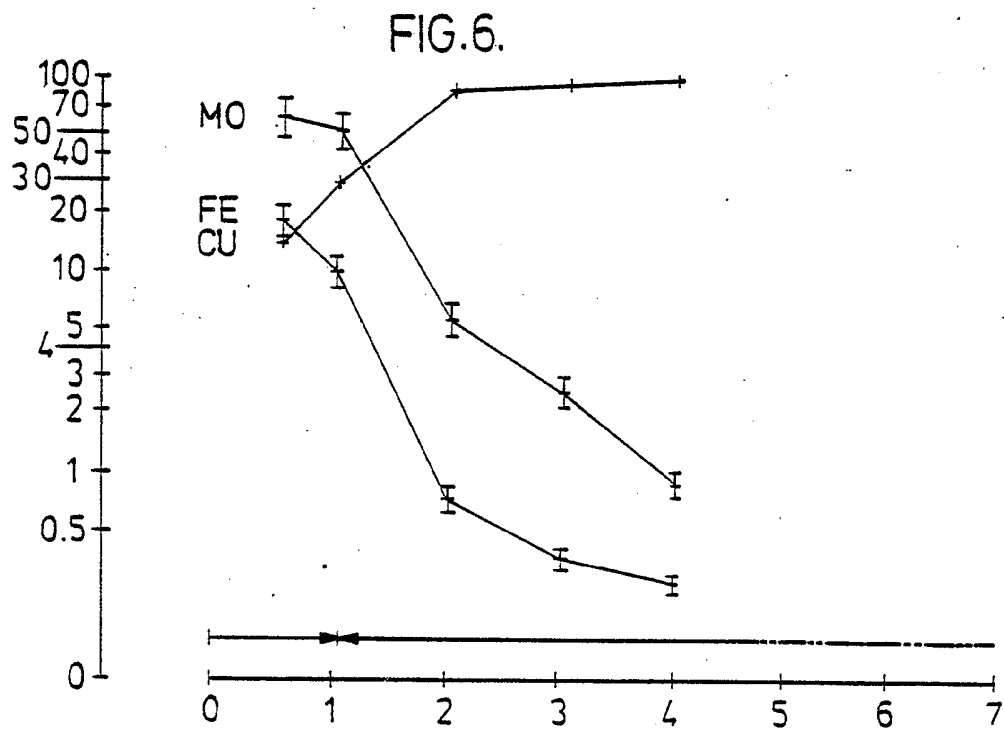


FIG.5.



236712 7

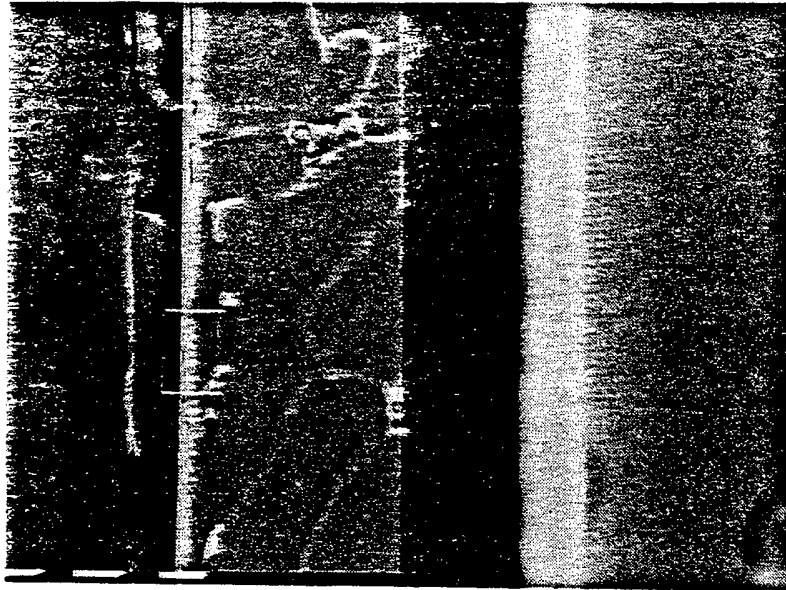
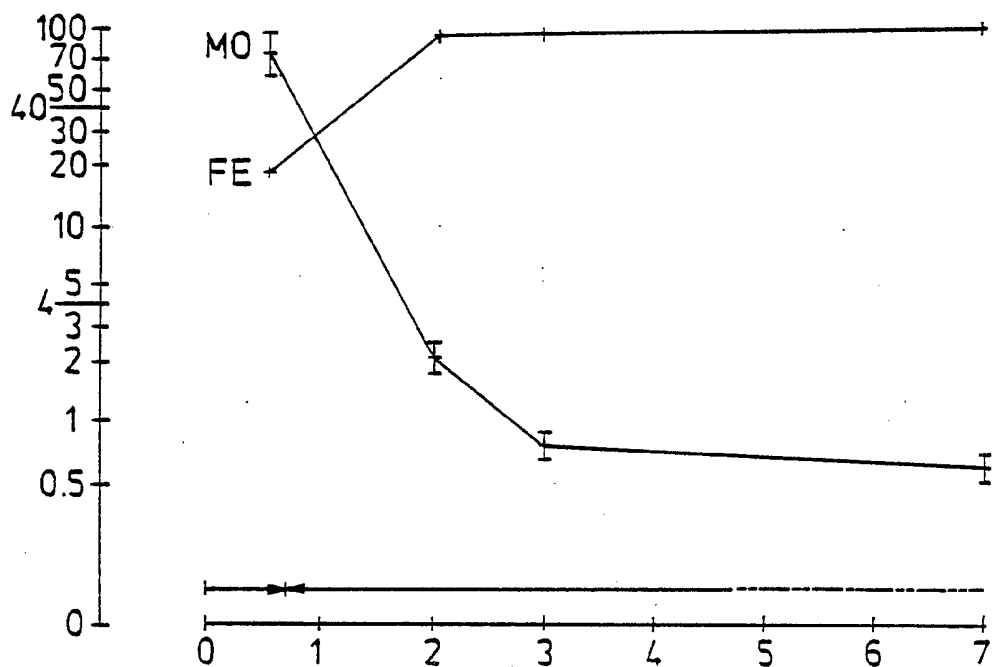


FIG.7.

FIG.8.



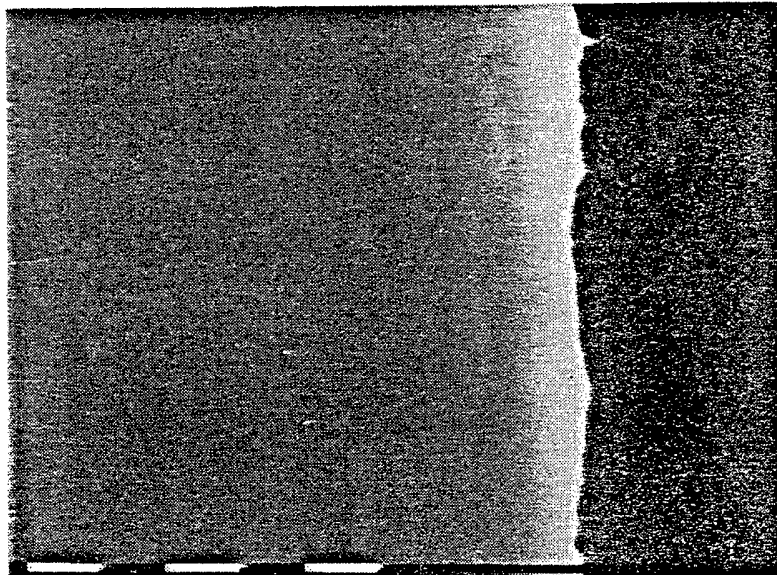
-3.MAI1932*007100

236712 7



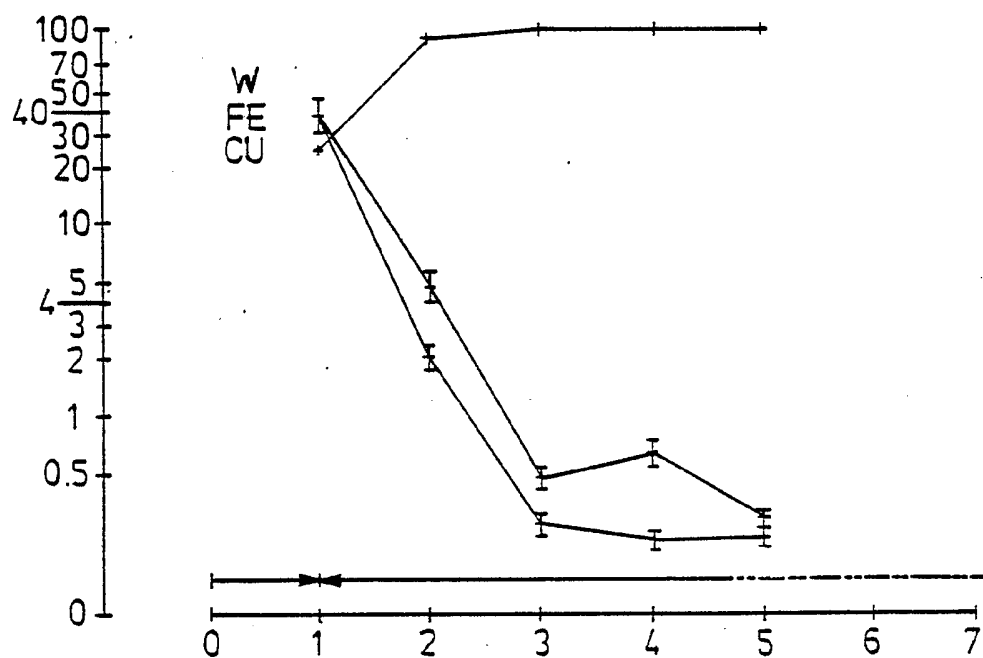
FIG.9.

FIG.10.



2367127

FIG.11.



236712 7

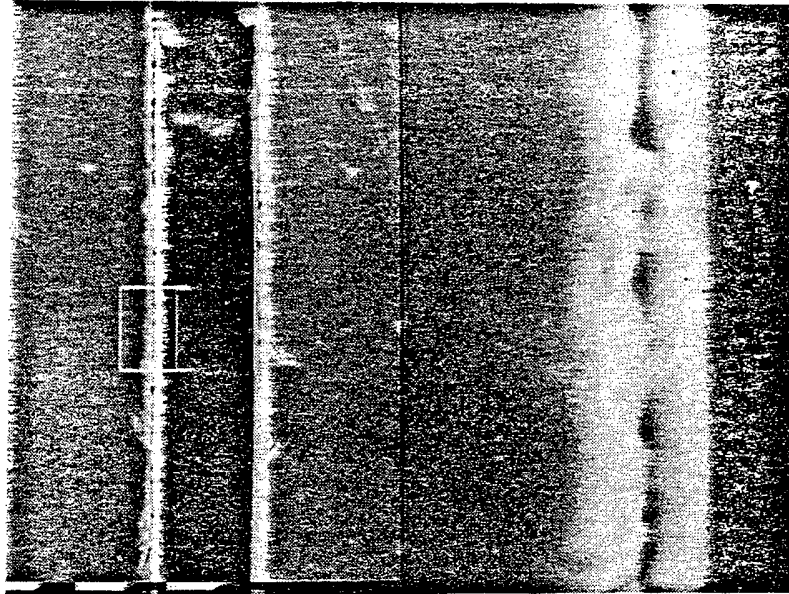
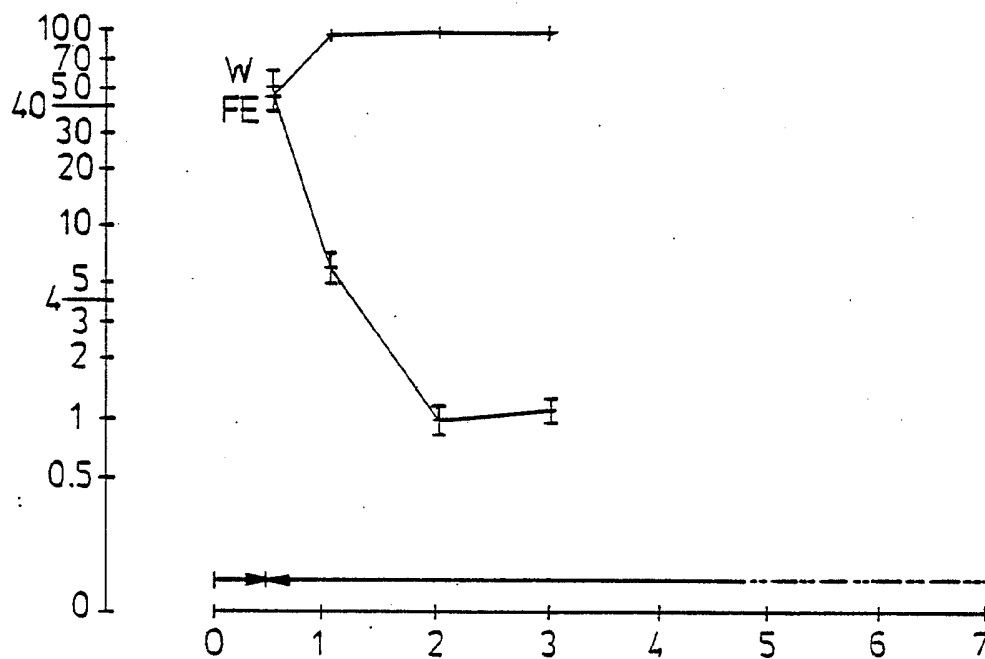


FIG.12.

FIG.13.



236 / 12 /

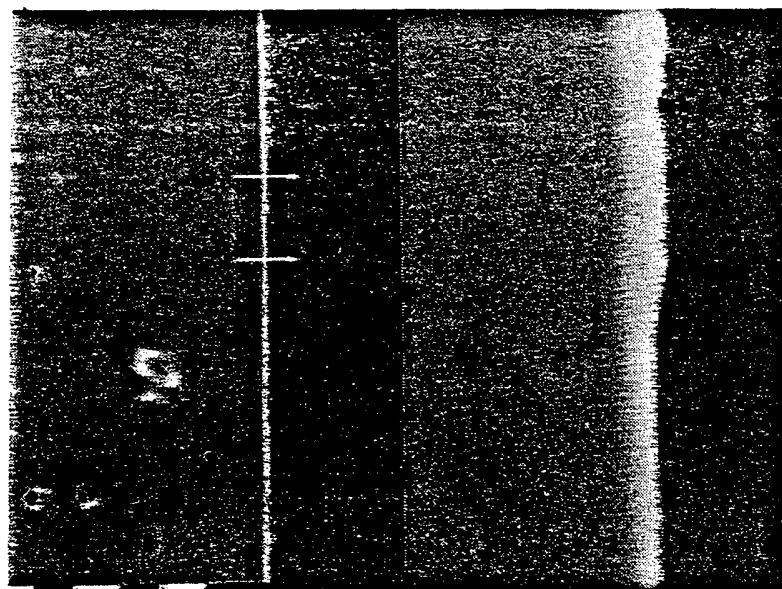
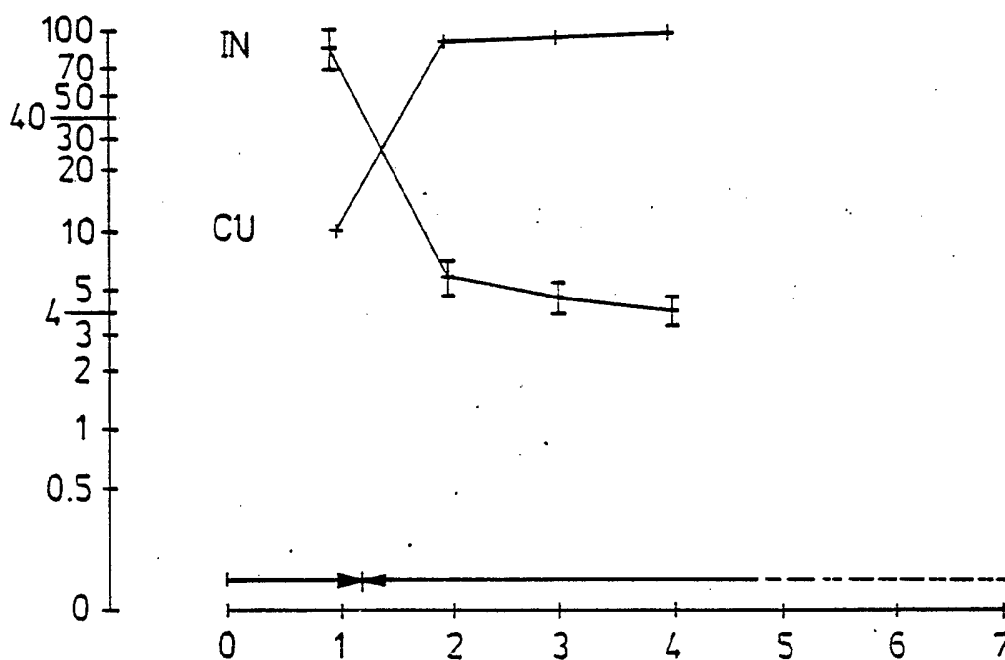


FIG.14.

FIG.15.



-3MAI1982*007100

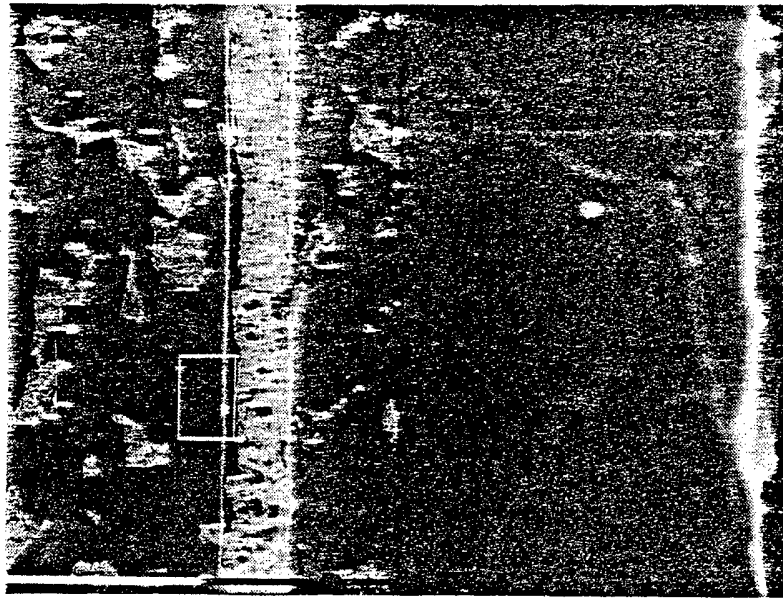
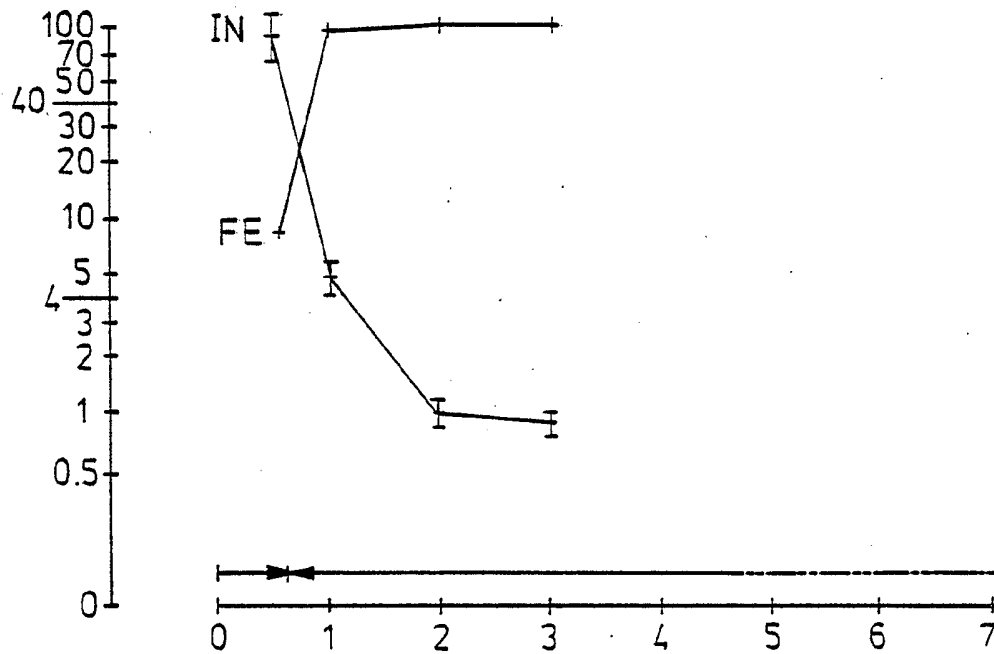


FIG.16.

FIG.17.



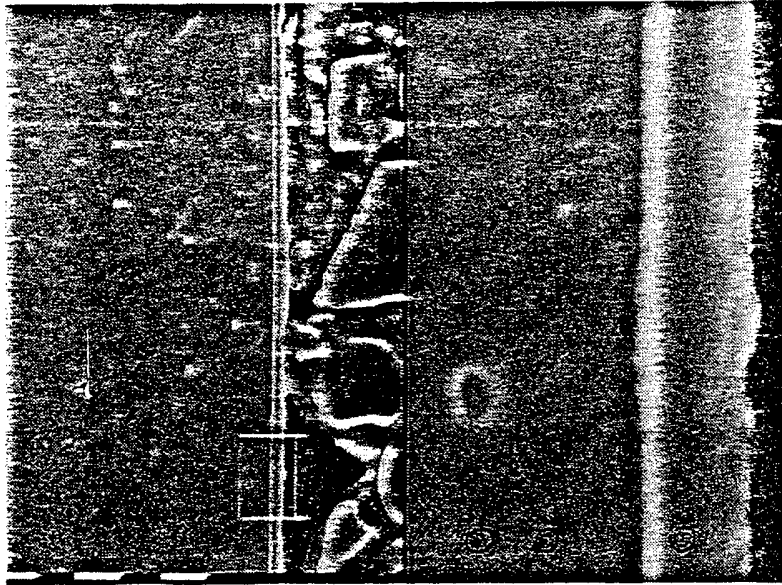
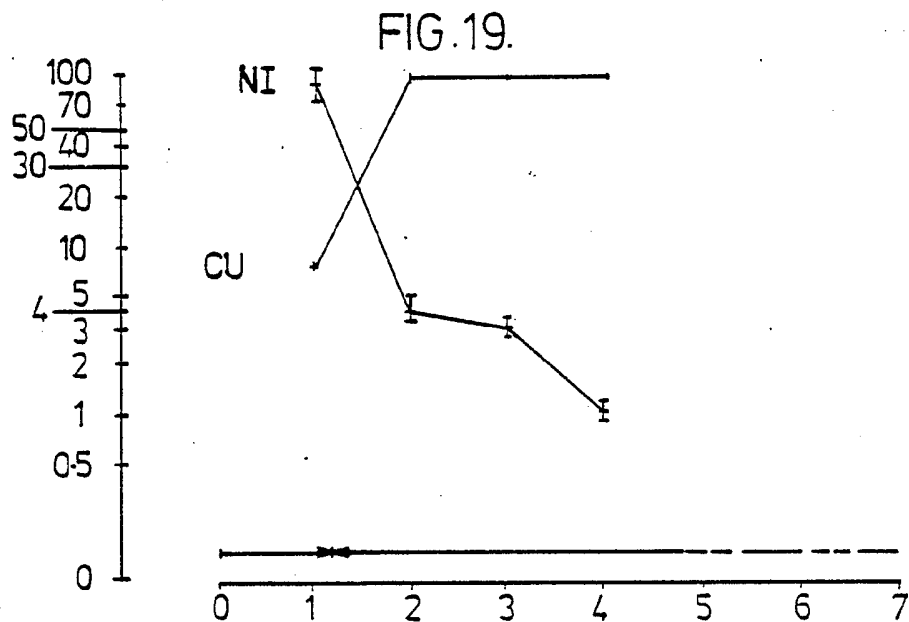


FIG.18.



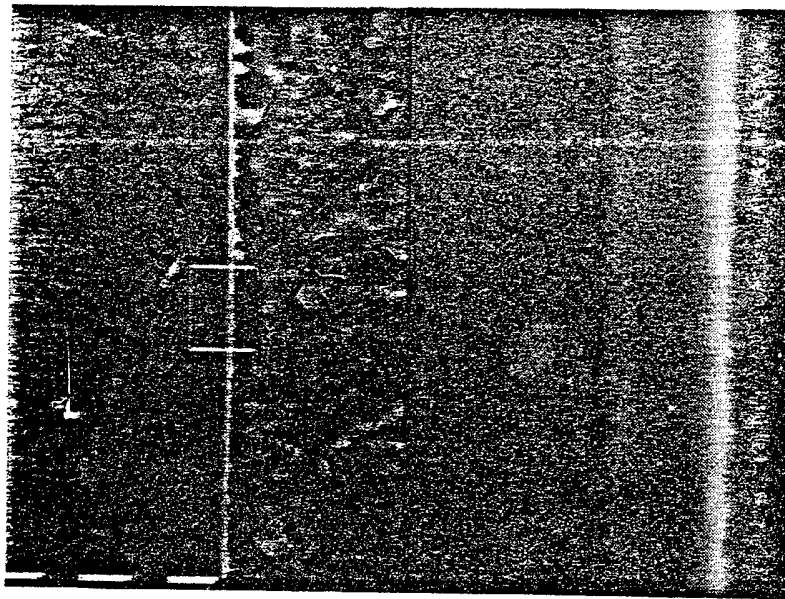
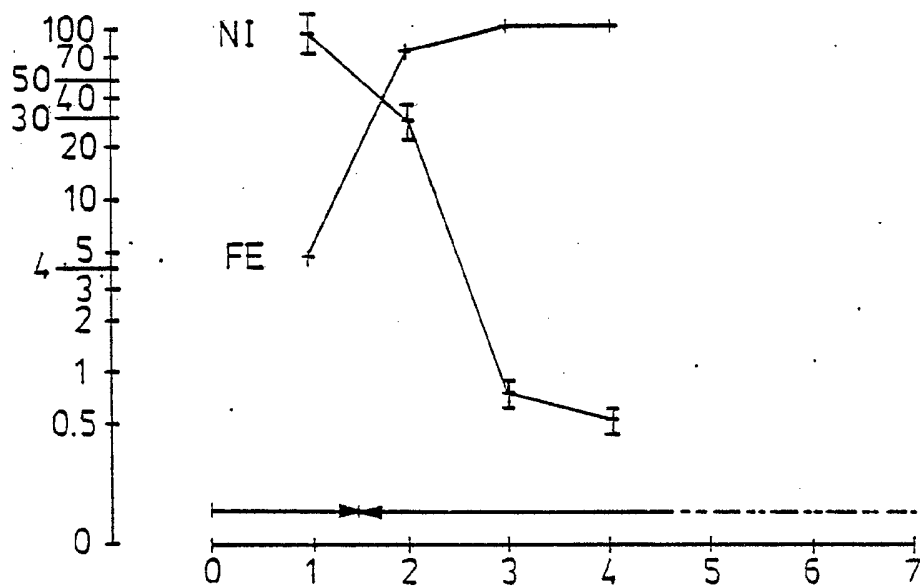


FIG. 20.

FIG. 21.



236712 7

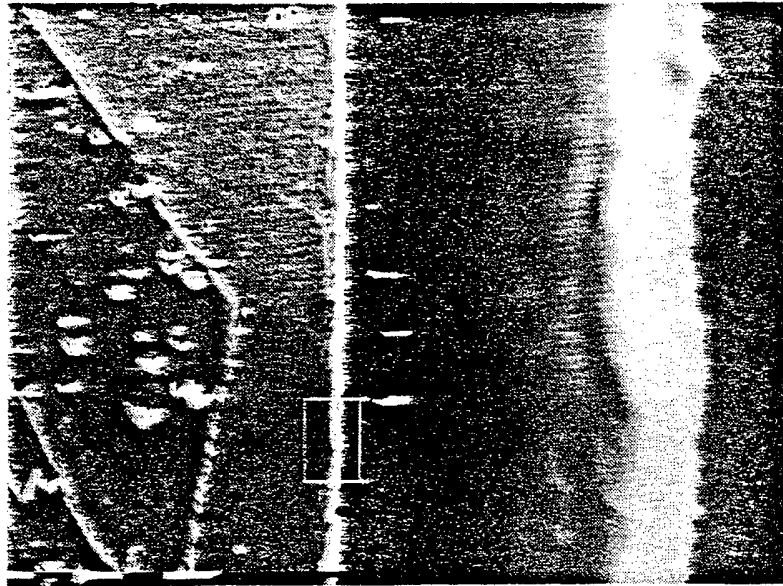
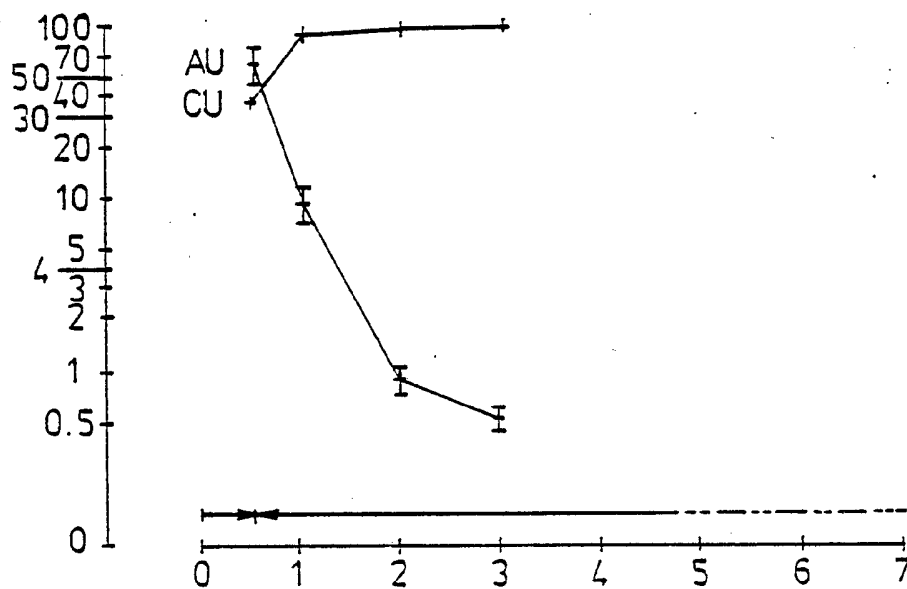


FIG.22.

FIG.23.



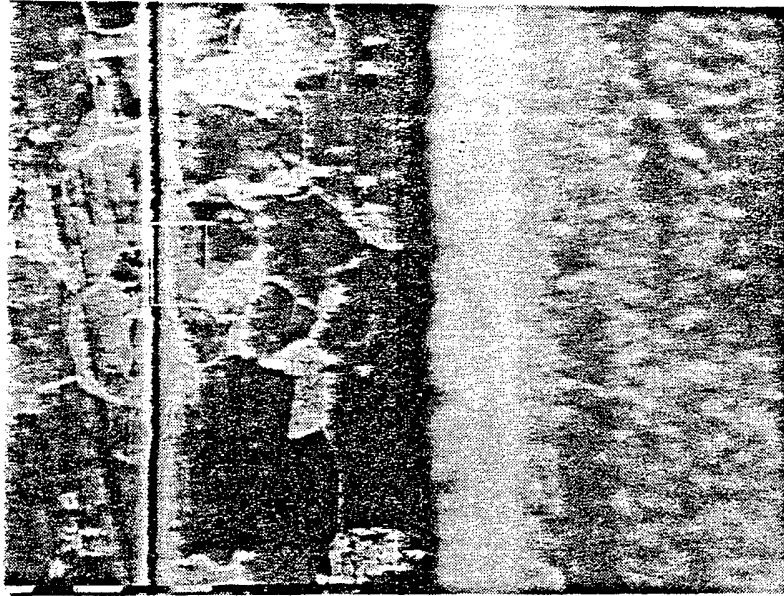


FIG.24.

FIG.25.

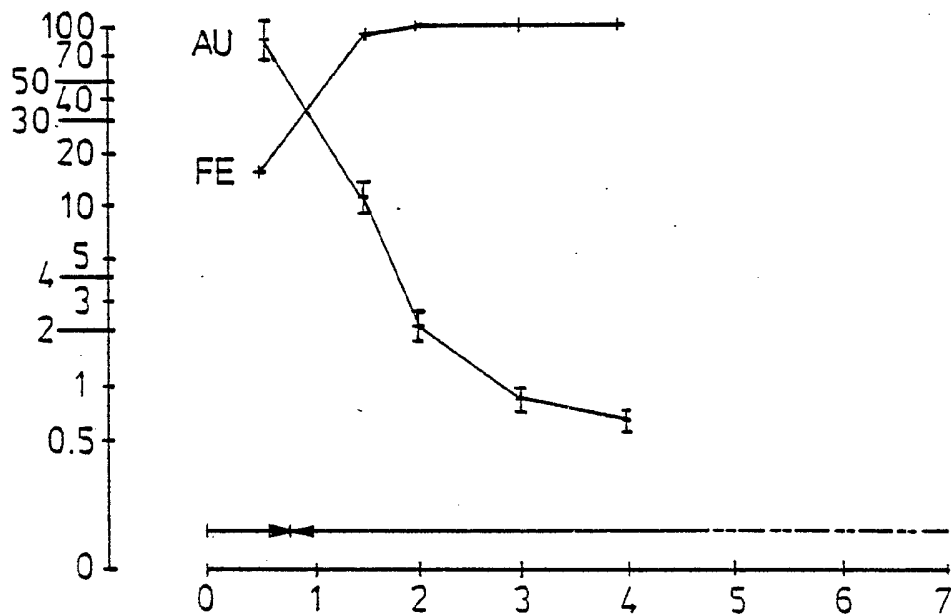
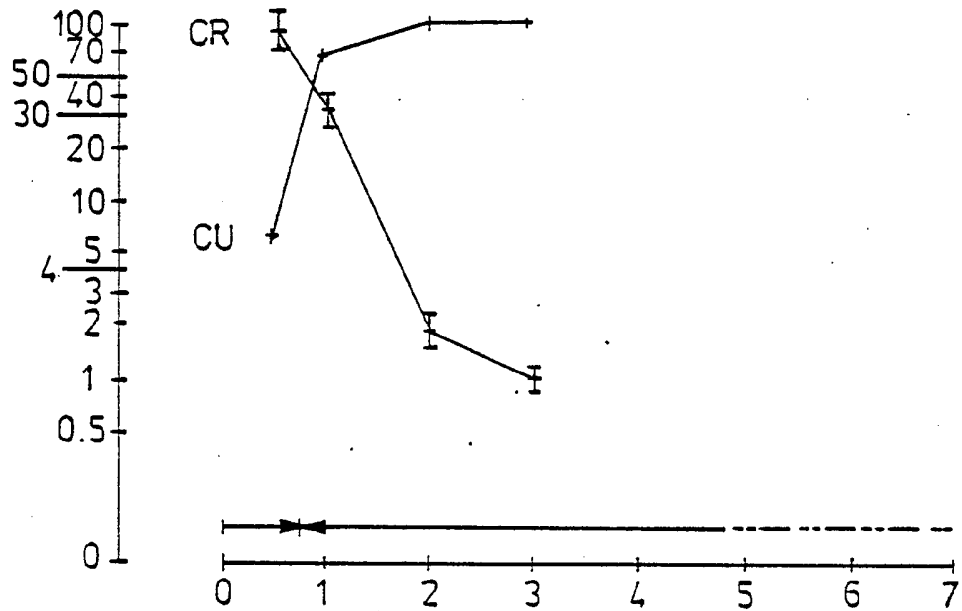




FIG. 26.

FIG. 27.



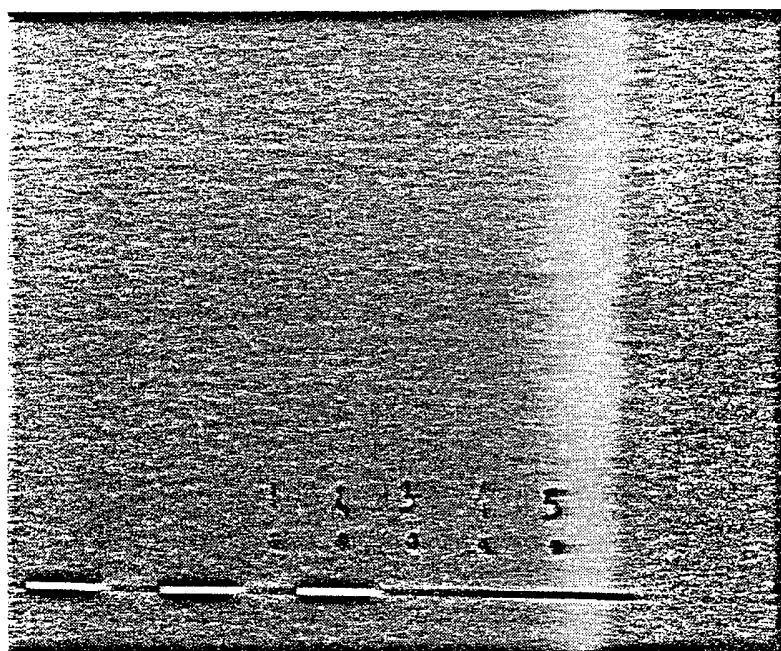
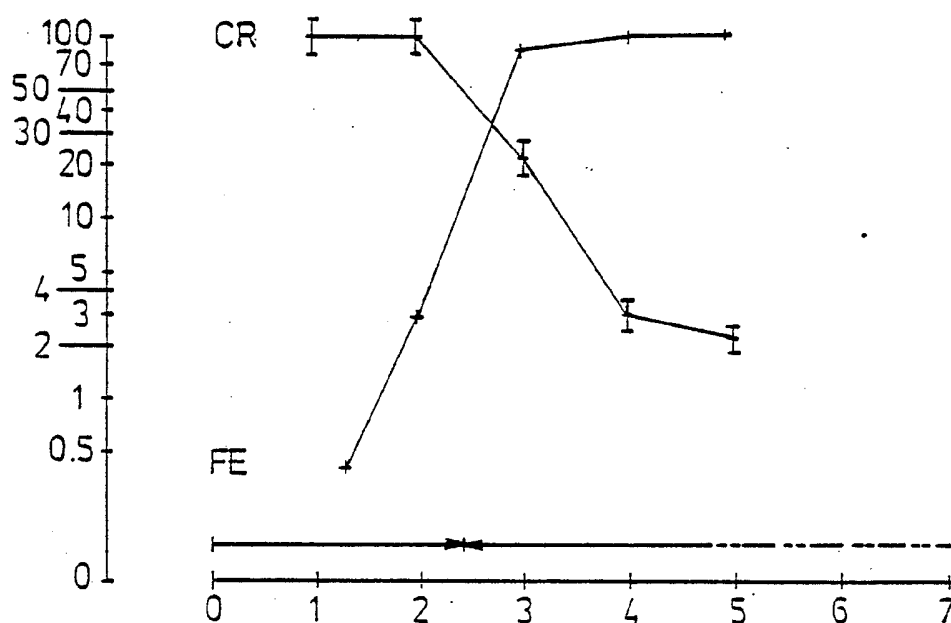


FIG.28.

FIG.29.



236712 7

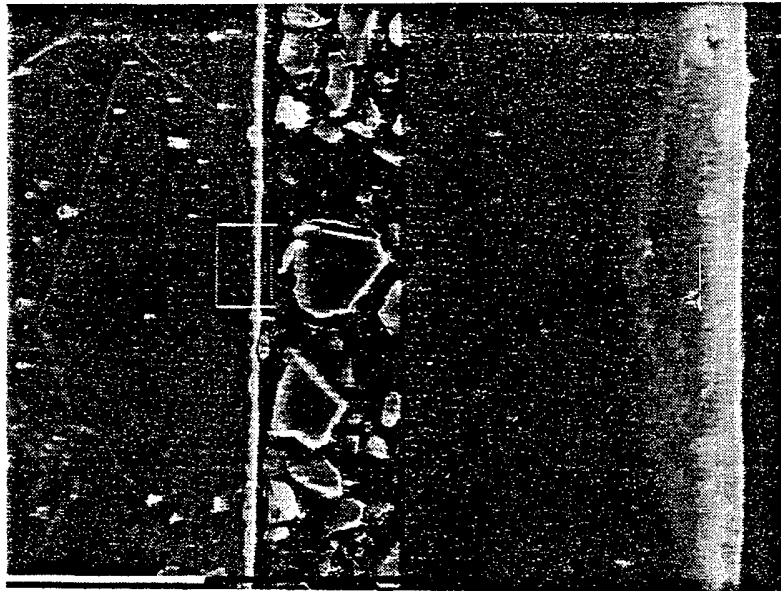
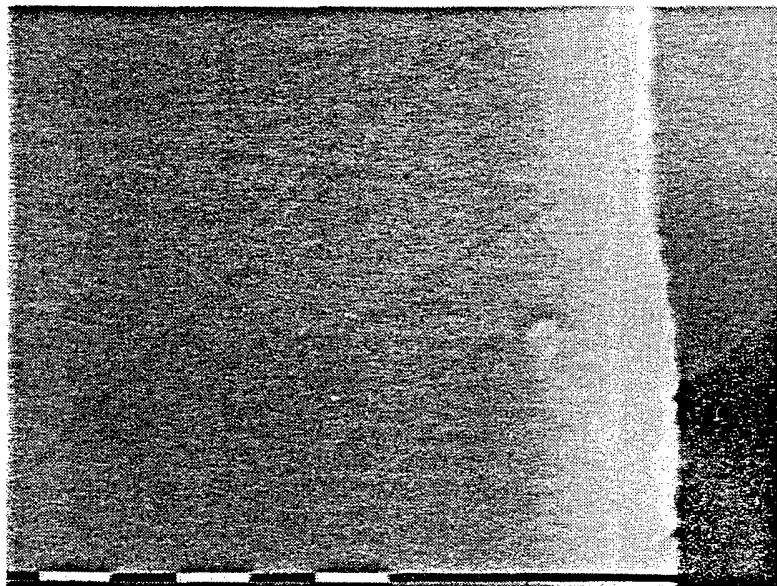


FIG.30.

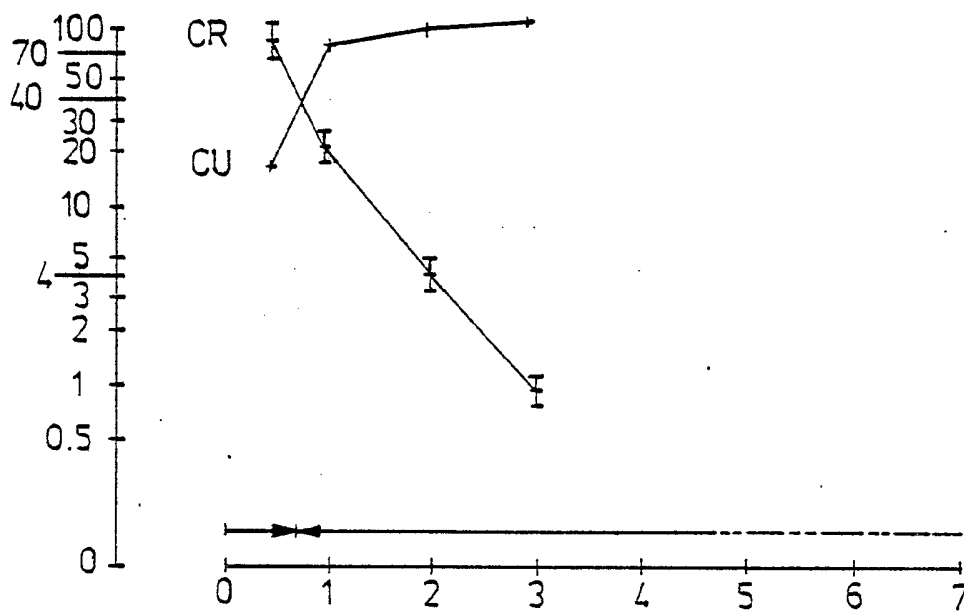
FIG.30A.



-3.MA1932*007100

236712 7

FIG. 31.



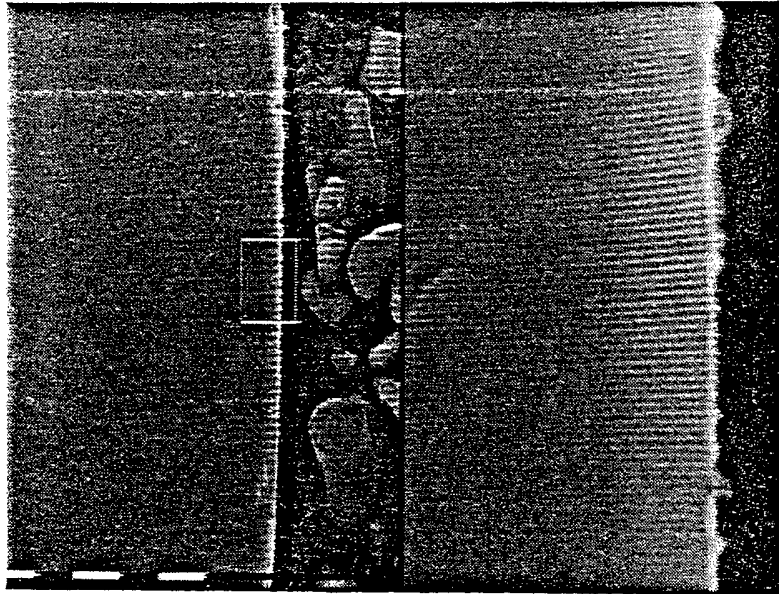
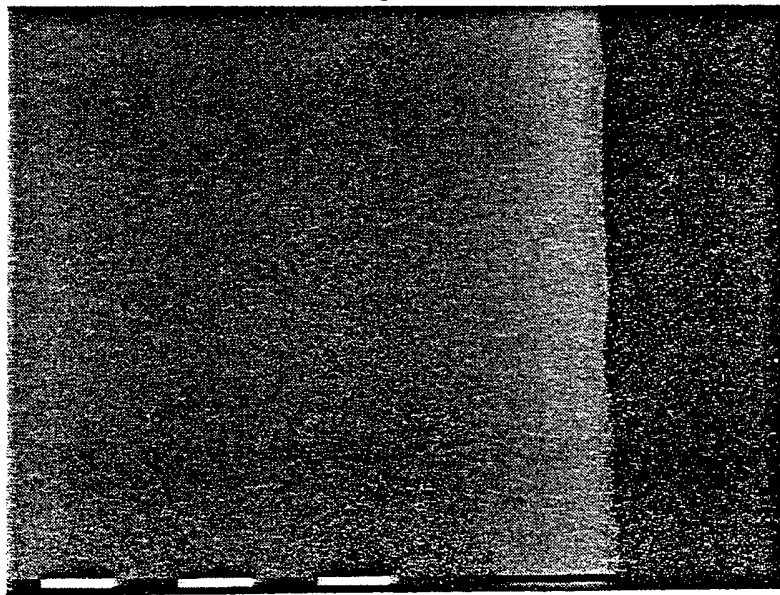


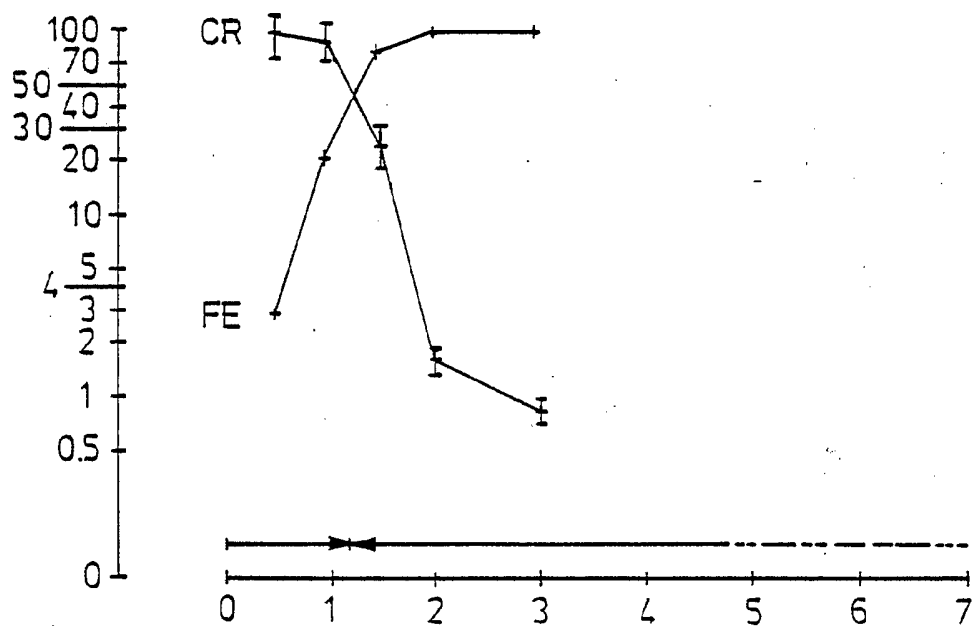
FIG. 32.

FIG. 32A..



236712 7

FIG. 33.



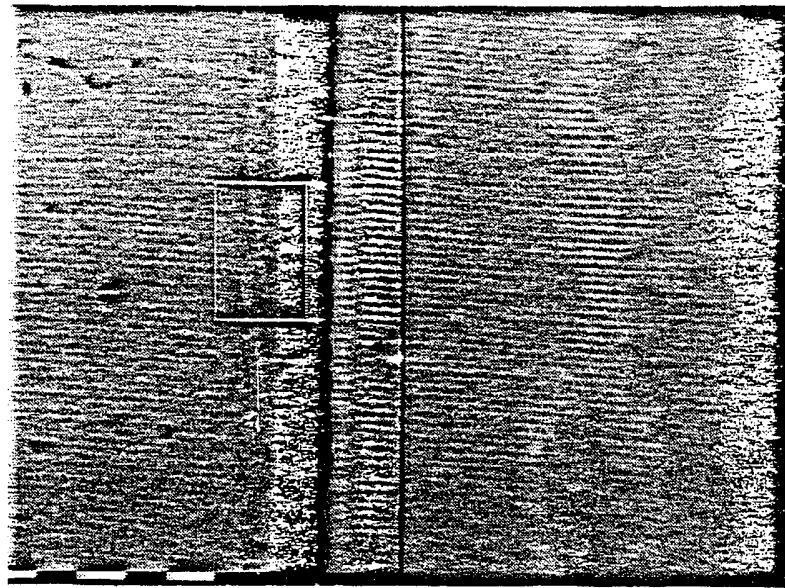
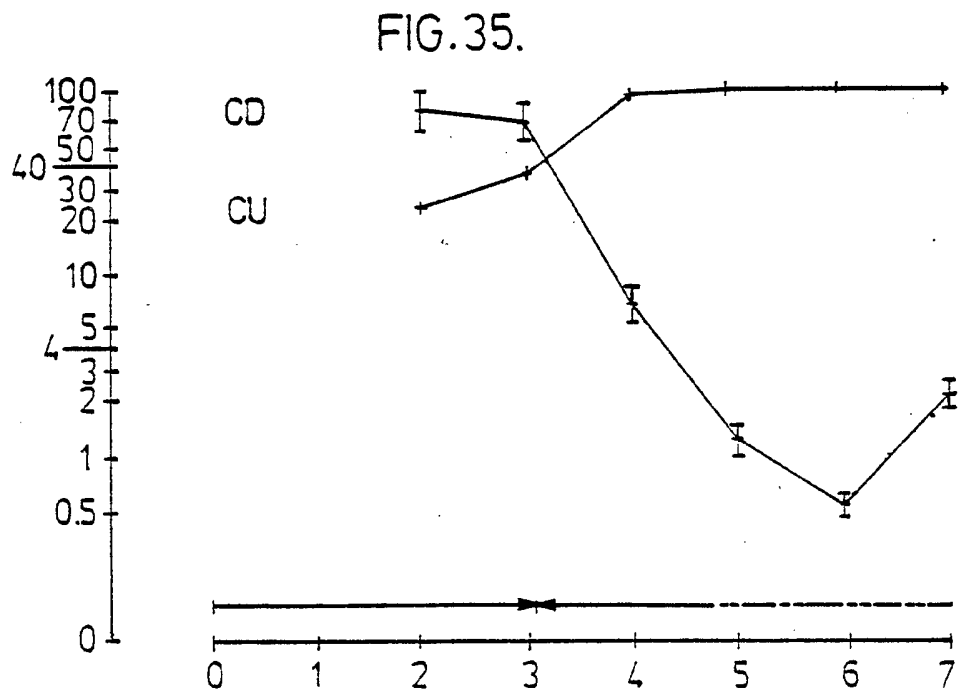


FIG.34.



236712 7

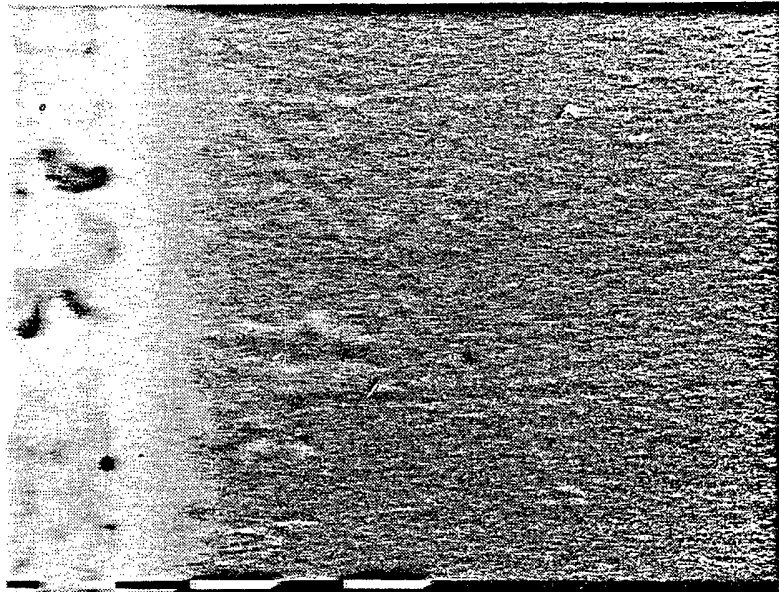
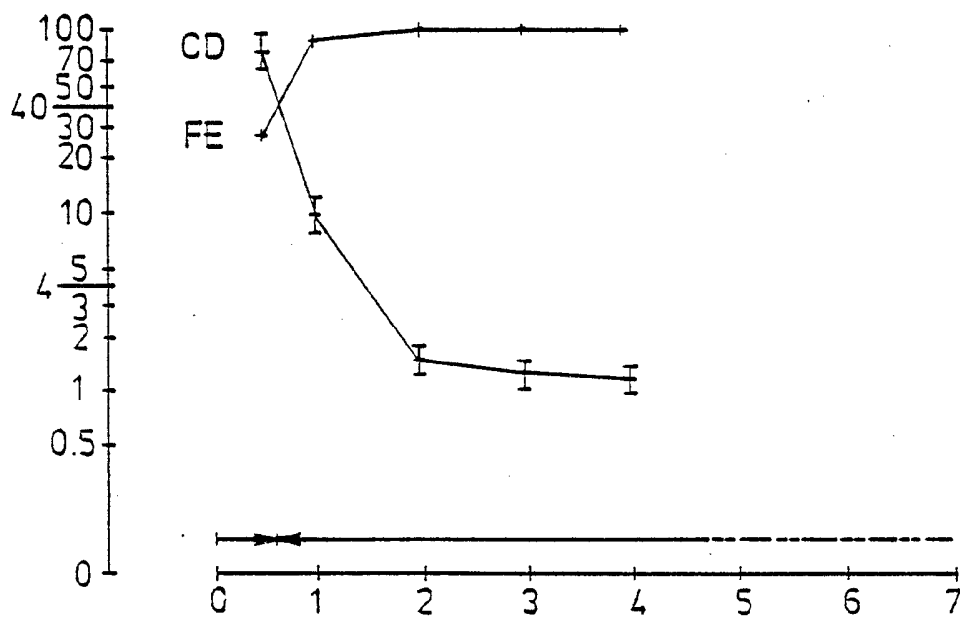


FIG.36.

FIG.37.



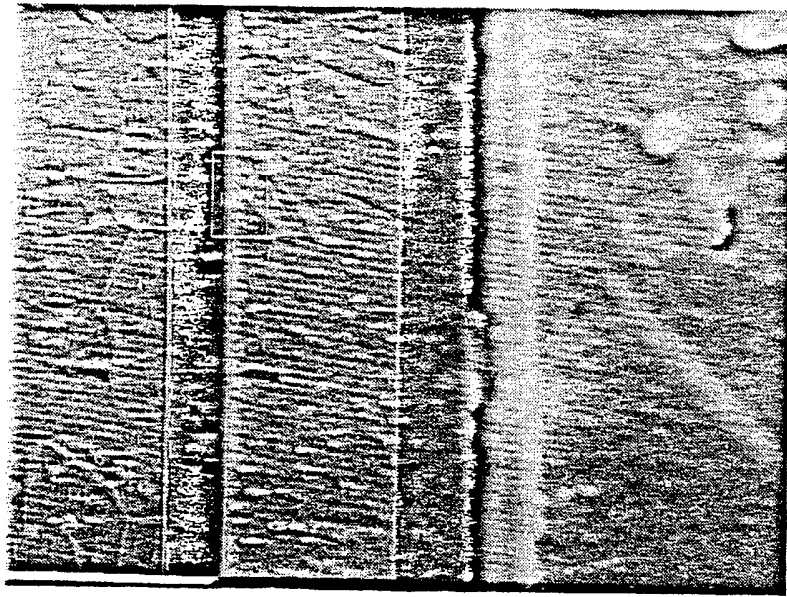
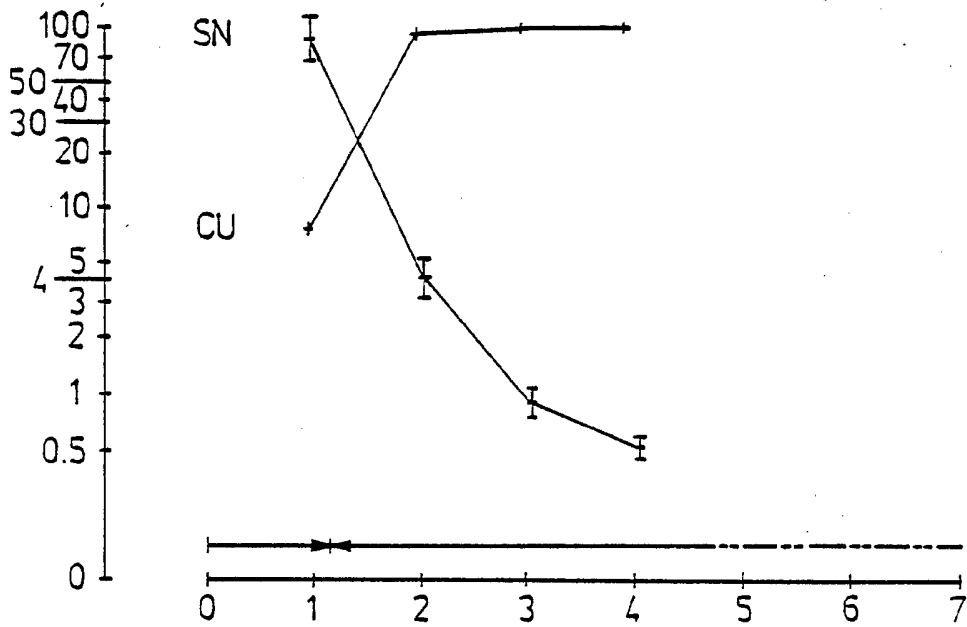


FIG.38.

FIG.39.



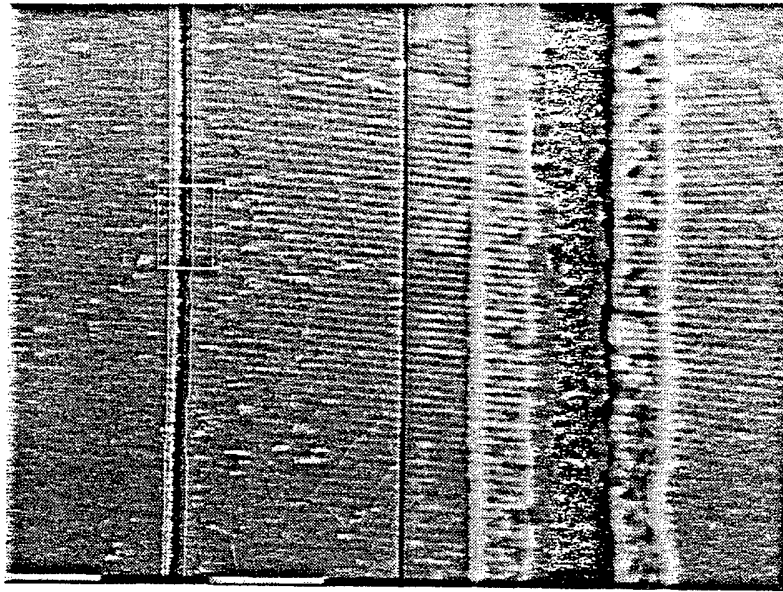
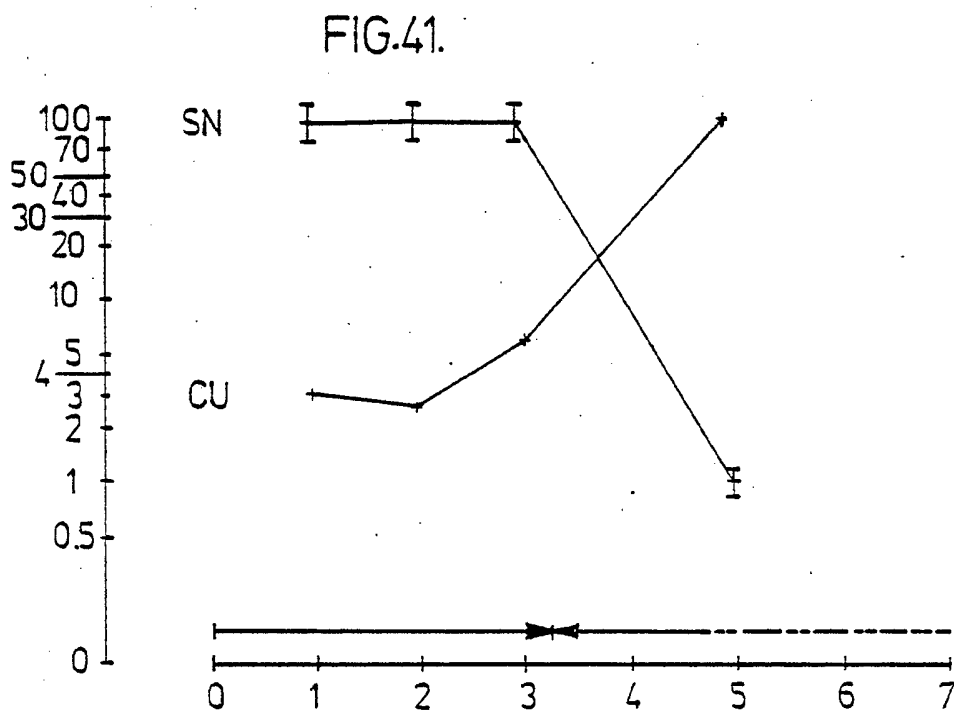


FIG.40.



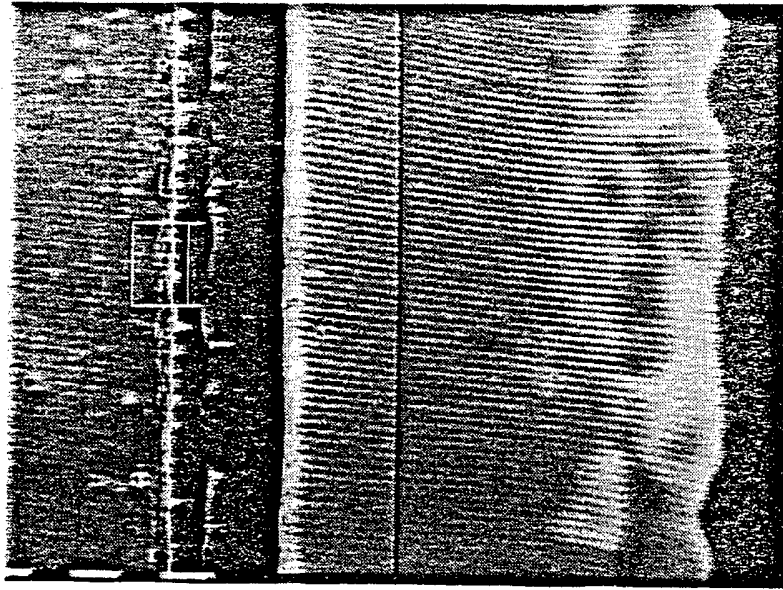
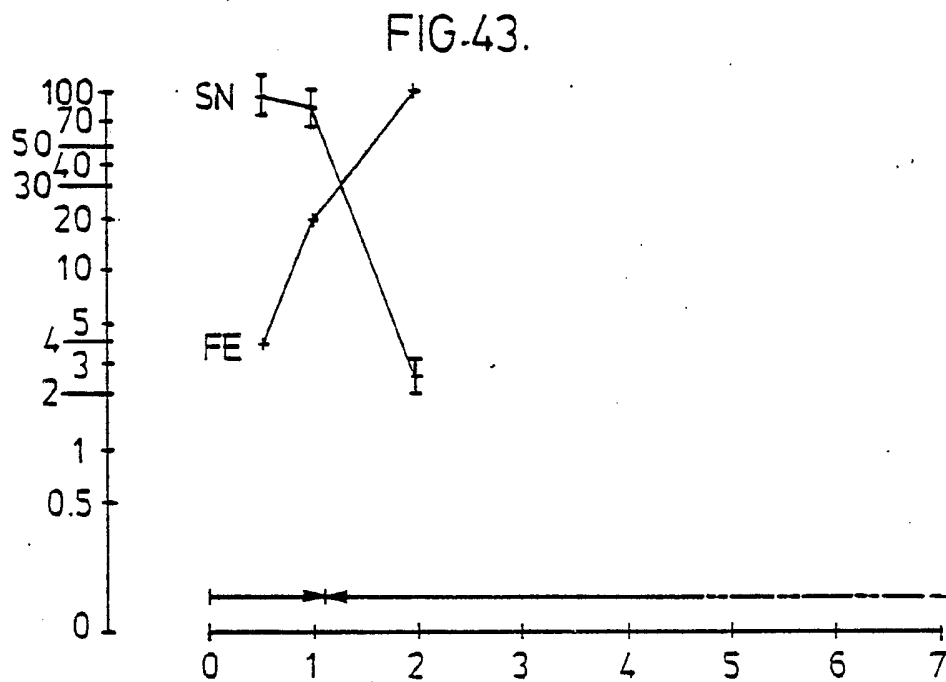


FIG.42.



2367127

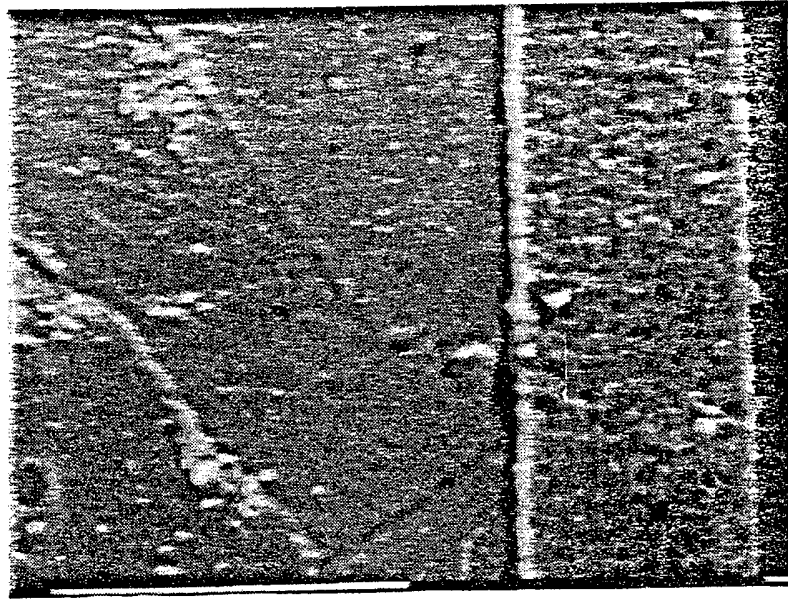
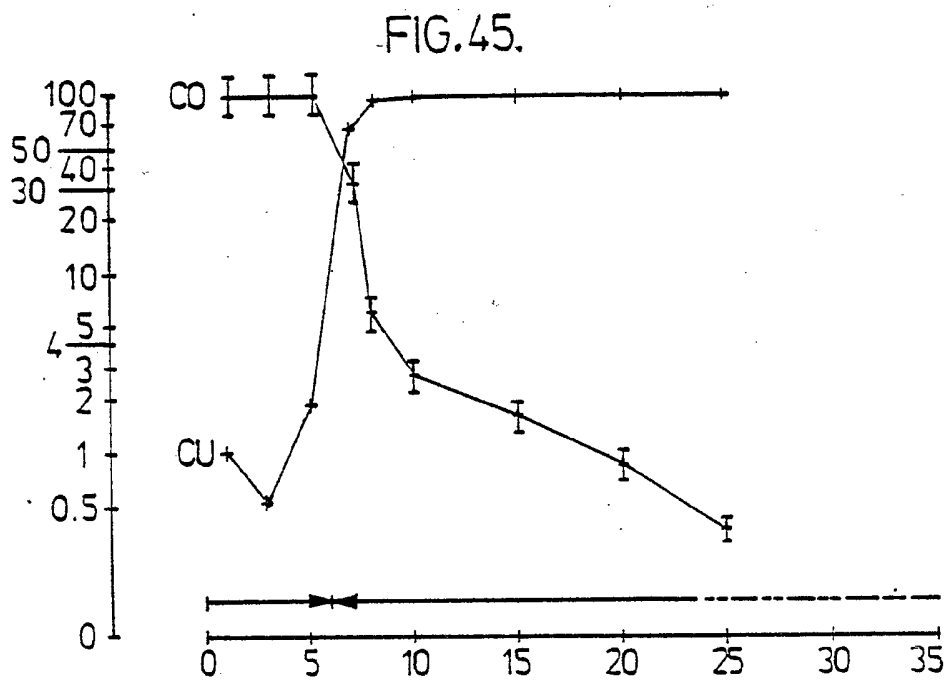


FIG. 44.



236 / 127

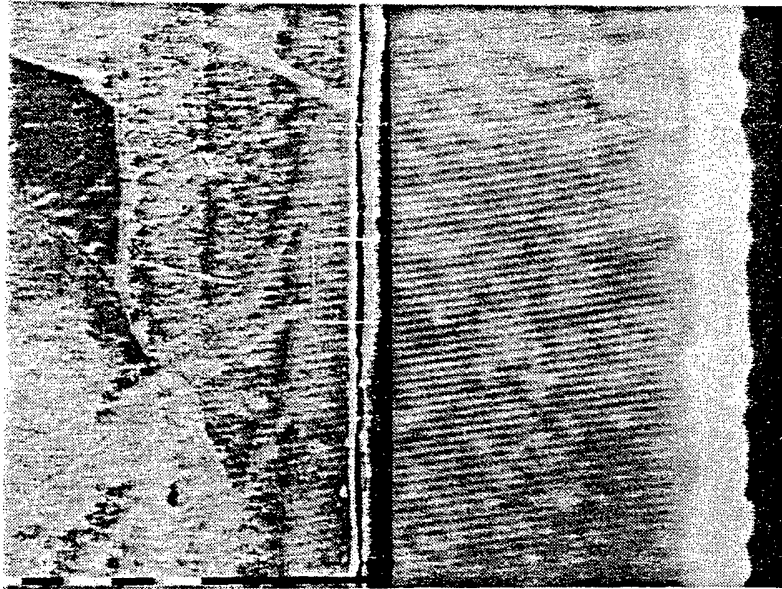
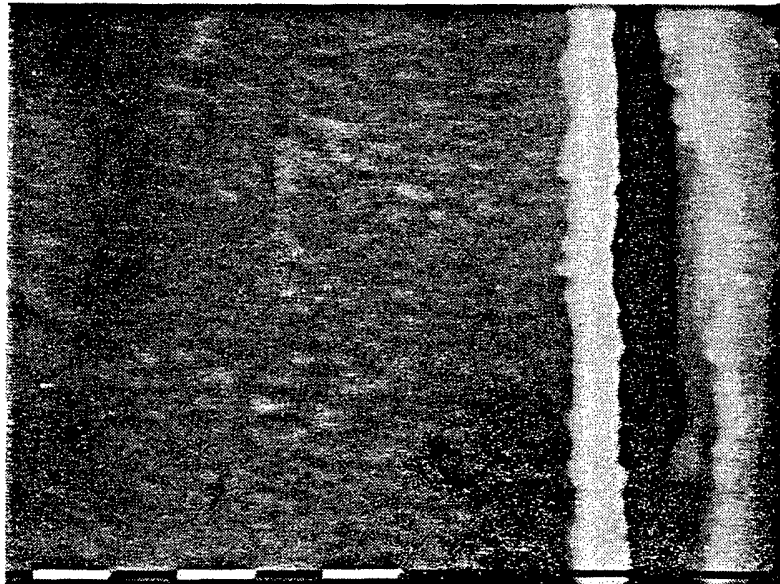


FIG.46.

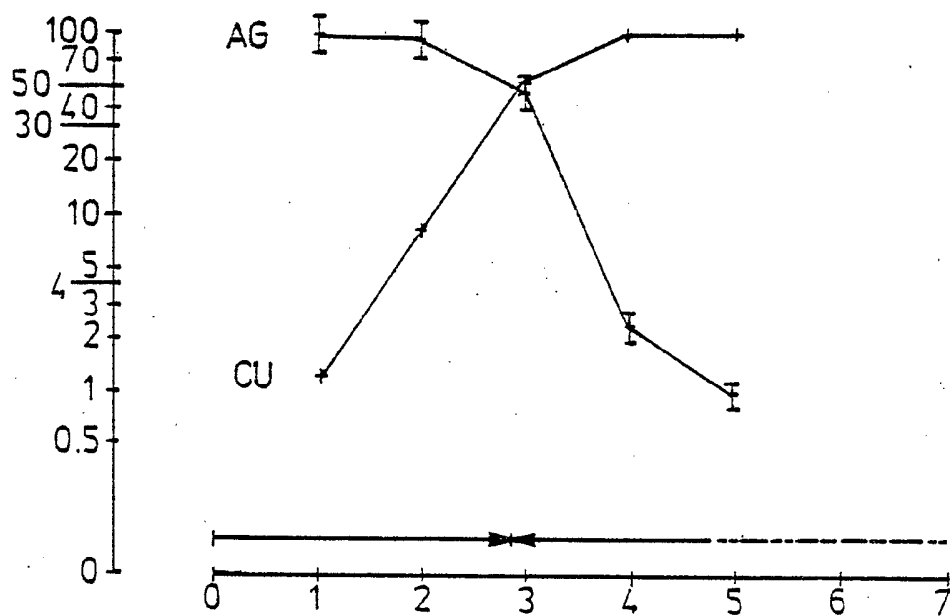
FIG 46A



-3.MAI1982*007100

236712 7

FIG.47.



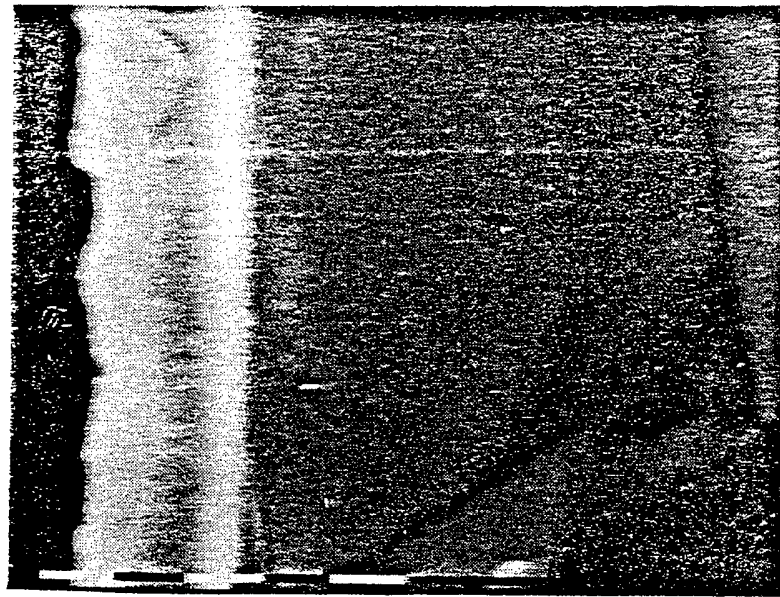


FIG.48.

FIG.49.

