

(19)



österreichisches
patentamt

(10)

AT 506 583 A4 2009-10-15

(12)

Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer: **A 1661/2008**

(22) Anmeldetag: **23.10.2008**

(43) Veröffentlicht am: **15.10.2009**

(51) Int. Cl.⁸: **C25D 5/10** (2006.01),
C25D 5/18 (2006.01)

(73) Patentinhaber:

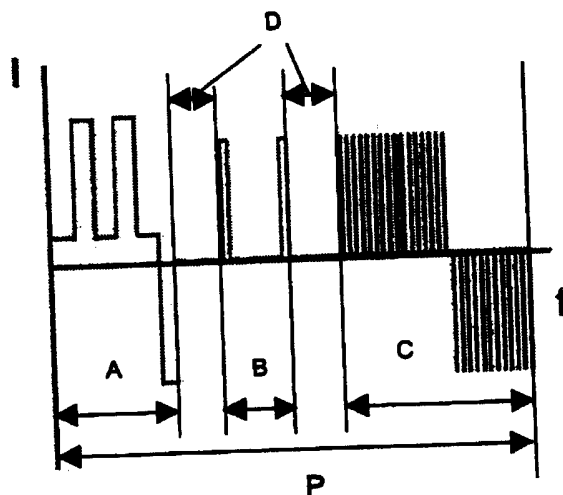
HAPPY PLATING GMBH
A-2544 LEOBERSDORF (AT)

(72) Erfinder:

HANSAL SELMA DR.
MARKT PIESTING (AT)
HALMDIENST MARTINA MAG.
NEUNKIRCHEN (AT)
HANSAL WOLFGANG DR.
MARKT PIESTING (AT)

(54) ELEKTROCHEMISCHES BESCHICHTUNGSVERFAHREN

(57) Die Erfindung betrifft ein elektrochemisches Beschichtungsverfahren für die Abscheidung von zumindest einer Schicht an zumindest einem Werkstück in einem Abscheidebad mit zumindest einer Abscheidesequenz, die zumindest einmal wiederholt wird, wobei innerhalb der zumindest einen Abscheidesequenz zumindest zwei unterschiedliche Einzelsequenzen vorgesehen sind.



AT 506 583 A4 2009-10-15

ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft ein elektrochemisches Beschichtungsverfahren für die Abscheidung von zumindest einer Schicht an zumindest einem Werkstück in einem Abscheidebad mit zumindest einer Abscheidesequenz, die zumindest einmal wiederholt wird, wobei innerhalb der zumindest einen Abscheidesequenz zumindest zwei unterschiedliche Einzelsequenzen vorgesehen sind.

Fig. 6

Die Erfindung betrifft ein elektrochemisches Beschichtungsverfahren für die Abscheidung von zumindest einer Schicht an zumindest einem Werkstück, sowie deren Verwendung.

Die DE 40 09 914 A1 offenbart ein Verfahren, bei dem ein Dreischicht-System auf einem Werkstück aufgebracht wird, wobei an eine erste Schicht Kobalt eine zweite Schicht in Form einer Zink-Nickel-Legierung anschließt. Beide Schichten werden hierbei mittels Gleichstromverfahren abgeschieden. Daran schließt eine stromlos abgeschiedene Chromatschicht an. In der EP 1122989 B1 wird die Kombination von Gleichstrom mit einem Reverse-Puls-Verfahren zur Abscheidung zweier Schichten beschrieben.

Allgemein sind folgende Verfahren allgemein bekannt:

- Unipolar Pulse Plating: nur kathodische Pulse (Fig. 1)
- Reverse Pulse Plating: kathodische und anodische Pulse (Fig. 2)
- Superimposed Pulse Plating: kathodische Pulse auf einem Basisstrom, optional auch anodische Pulse (Fig. 3)
- Pulsed Pulse Plating: Multipulssystem mit kathodischer und anodischer Phase, eine Sequenz besteht aus bis zu 500 Einzelpulsen (Fig. 4)
- Spike Current Pulse Plating: Verwendung von Rampen und Dreieckspulsen (Fig. 5)

Unter Pulsverfahren oder Pulsabscheidung wird im Allgemeinen der Einsatz eines modulierten Stroms zur elektrolytischen Metallabscheidung im Gegensatz zu der Gleichstromabscheidung verstanden. Am häufigsten werden durch geeignete Pulsgleichrichter Rechteckpulse, welche durch sogenannten Pulspausen unterbrochen sind, erzeugt. Ergänzt werden diese kathodischen Pulse (Metallabscheidung) durch einen oder mehrere, in regelmäßigen Abständen geschaltete anodische Strompulse (Metallauflösung). Eine sich ständig wiederholende Abfolge an kathodischen und anodischen Pulsen mit den entsprechenden Pulspausen (Auszeit = Unterbrechung des von außen zugeführten Stroms, bewirkt die Desorption von Verunreinigungen und die Diffusion von aktiven Spezies zur Werkstückoberfläche) stellt die sogenannten Pulssequenz dar.

Einfache Pulssequenzen bestehen aus jeweils einer Art an kathodischen und anodischen Pulsen (Reverse Pulse Plating - Umkehrpulsabscheidung). Ein derartiges Verfahren kann beispielsweise der US 2002/033341 A entnommen werden.

Neben der Variation und Kombination unterschiedlicher Einzelpulse innerhalb einer Sequenz wird häufig auch ein Basisstrom, ein Gleichstrom, dem die eigentliche Pulssequenz aufgesetzt wird, verwendet.

Durch Pulsabscheidung können mehrere Materialeigenschaften des abgeschiedenen Metalls gezielt verändert werden. Dahinter steht stets eine Variation der elektrochemischen Bedingungen über die Einstellung der einzelnen Pulsparameter während der Abscheidung. Während bei der Gleichstromabscheidung der Prozess lediglich über die Höhe des zur Abscheidung verwendeten Stroms (über die mittlere Stromdichte) variiert werden kann, steht dem Anwender bei der Puls- oder Umkehrpulsabscheidung ein beträchtlicher Satz an verschiedenen Parametern zur Verfügung. Neben der mittleren Stromdichte sind dies die kathodische und anodische Pulsstromdichte, die kathodische und anodische Pulsauer, die Länge der Pulspause und die Pulsfrequenz. Abgeleitete Größen, wie der Lastenzyklus (Verhältnis der Summe der Pulsdauern pro Sequenz zu der Summe der Länge der Pulspausen pro Sequenz) und das Verhältnis anodischer zu kathodischer Strommenge pro Sequenz sind weitere wichtige Einflussgrößen auf den Pulsabscheidungsprozess. Viele dieser Parameter können jedoch nicht völlig unabhängig von den anderen variiert werden, weil sie sich teilweise gegenseitig beeinflussen. Die maximale Pulsfrequenz beeinflusst die Struktur und die Eigenschaften der abgeschiedenen Metallschicht.

Insbesondere durch die zunehmende Aktualität der Nanotechnologie wird nach einem möglichst feinkristallinem Metallniederschlag mit Primärkristallgrößen im Nanometerbereich getrachtet. Die maximale Pulsfrequenz (und somit die minimal mögliche Pulsdauer) wird durch die für die Aufladung (und Entladung) der elektrolytischen Doppelschicht notwendige Zeit bestimmt. Wird diese Grenzzeit unterschritten, kommt es zu deutlichen Verzerrungen der angelegten Rechteckspulse an der Elektrodenoberfläche (dem zu beschichtenden Werkstück), und die Pulsabscheidung wird dadurch unkontrollierbar und schwer reproduzierbar. Daher müssen der Prozess und die Pulssequenz derart definiert werden, dass die Zeit, in der die Auf- und Entladung der Doppelschicht erfolgt, kürzer ist als die Pulsdauer bzw. die Pause nach dem Puls. Es muss dabei für jedes Elektrolytsystem gesondert eine Bestimmung der Auflade- und Entladezeiten durchgeführt werden.

Die Limitierung durch den Stofftransport beruht auf der Verarmung der Kationen in der Diffusionsschicht an der Elektroden- bzw. Werkstückoberfläche. Die Pulsabscheidung kann direkt den Aufbau und die Dicke der Diffusionsschichten beeinflussen.

So kann bei der Pulsstromabscheidung zwischen zwei verschiedenen Diffusionsschichten unterschieden werden. In unmittelbarer Nähe der Kathode schwankt die Metallionenkonzentration im Rhythmus der Pulsfrequenz, man spricht hier von einer pulsierenden Diffusionsschicht. An diese schließt eine weitere Diffusionsschicht mit einem konstanten Konzentrationsgefälle (stationäre Diffusionsschicht) an. Die Verarmung an Kationen in der pulsierenden Diffusionsschicht begrenzt die Pulsstromdichte, die Verarmung in der äußeren Diffusionsschicht begrenzt die mittlere Stromdichte. Die praktische Stromdichte kann im Vergleich zu Gleichstrom somit leicht erhöht werden, eine weitere Erhöhung der mittleren Stromdichten gelingt nur bei Manipulation der Stromdichteverteilung bei der Umkehrpulsabscheidung.

Ein weiterer Vorteil der Pulsstromabscheidung liegt in einer Verbesserung der Niederschlagseigenschaften, die von der Niederschlagsstruktur abhängen. Die Niederschlagsstruktur wird einerseits von der Bildung der Primärkristallite des abgeschiedenen Metalls, und andererseits vom Weiterwachsen dieser Kristallite bestimmt. Das Verhältnis von Kristallitbildung und Kristallitwachstum kann durch die Pulsabscheidung (z.B. über die Pulsstromdichte), die Pulsfrequenz oder den Lastenzyklus beeinflusst werden.

Die klassische und wohl am besten beschriebene Anwendung für die Pulsabscheidung ist die Leiterplattenfertigung. Das System Kupfer gilt hierbei als Modellsubstanz.

Beim bekannten Stand der Technik wird jede einzelne Schicht mit einem der oben beschriebenen Verfahrenstypen abgeschieden. Dies limitiert jedoch die Materialeigenschaften der jeweiligen abgeschiedenen Schicht. Des Weiteren wurden bisher lediglich Schichtsysteme bekannt, die maximal drei Einzelschichten aufweisen.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Beschichtungsverfahren der eingangs erwähnten Art bereit zu stellen, das die Abscheidung von einzelnen oder einer Vielzahl von Schichten erlaubt, deren Materialeigenschaften in einem weiten Bereich variiert werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Beschichtungsverfahren der eingangs erwähnten Art dadurch gelöst, dass zumindest eine Abscheidesequenz vorgesehen ist, die zumindest einmal wiederholt wird, wobei innerhalb der zumindest einen Abscheidesequenz zumindest zwei unterschiedliche Einzelsequenzen vorgesehen sind. Durch die Kombination zweier unterschiedlicher Einzelsequenzen zu einer periodisch wiederkehrenden Abscheidesequenz ist es möglich, unterschiedlichste Eigenschaften der derart hergestellten Schicht zu erhalten.

Dabei wechseln die einzelnen Einzelsequenzen einander ab und werden in gewissen Abständen wiederholt. Die Zahl der eingesetzten Einzelpulse, welche den einzelnen Sequenzen zugeordnet werden, geht dabei bis in die Hunderte. Durch dieses Verfahren können Schichteigenschaften erreicht werden, die mit Gleichstromabscheidungen, chemischen Abscheidungen oder herkömmlichen Pulsabscheidungen nicht erreicht werden können. So gelingt es, den Schichtaufbau grundlegend strukturell zu verändern, bzw. eine zusätzliche Oberflächenstruktur während der Abscheidung zu erzeugen. Definierte Zonen einer bestimmten Kristallstruktur können so über die Schicht geschaffen und bei Bedarf alterniert werden. Parallel dazu steigt die Beschichtungsgleichmäßigkeit. Insbesondere können durch geeignete Kombination der Einzelsequenzen folgende Ergebnisse erzielt werden:

- erhöhte Schichtgleichmäßigkeit, selbst bei komplexen und für die Galvanik nur schlecht geeigneten Geometrien;
- Erhöhung der Abscheidengeschwindigkeit bei gleicher Gleichmäßigkeit und sonst gleich bleibenden Schichteigenschaften;
- Erhöhung der tribologischen Stabilität von Metalloberflächen, insbesondere Leichtmetalloberflächen, wodurch erstmalig deren Einsatz in hochverschleißbelasteten Systemen ermöglicht wird;
- Tribologisch und härtebezogen gradierte Schichtsysteme;
- Paralleler Einbau von Mikro- oder Nanopartikeln;
- Ultradichte Metallschichten, selbst bei geringen Schichtdicken als Barrierschichten;
- Herstellung mikrostrukturierter Oberflächen bei gleichzeitig hoher Schichtgleichmäßigkeit und Schichtdichte;
- Gezielte Steuerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten durch Multilayerschichtsysteme;
- Gezielte Steuerung der elektrischen Oberflächen- und Schichtleitfähigkeit;
- Herstellung schwingungsdämpfender Schichtsysteme bei gleichzeitig hoher tribologischer Stabilität;
- Erhöhung der Korrosionsstabilität von Oberflächen bei gleichzeitiger Verbesserung der Schichtgleichmäßigkeit und der tribologischen Stabilität der Oberflächen;
- Erhöhung der thermischen Stabilität von Materialien über die Aufbringung der Schichten;

Bevorzugterweise umfasst jede Einzelsequenz zumindest ein der nachfolgenden Abscheidungsverfahren:

- Gleichstrom
- rein kathodische Pulse (Unipolar Pulse Plating)
- Kombination von kathodischen und anodischen Pulsen (Reverse Pulse Plating)
- Kombination von kathodischen und anodischen Pulsen mit bis zu 500 Einzelpulsen (Pulsed Pulse Plating)
- Rampen und/oder Dreieckspulse (Spike Current Pulse Plating)
- jedes der oben genannten Verfahren in Kombination mit einem Basisstrom (Superimposed Pulse Plating)

Zur elektrochemischen Pulse Plating Abscheidung und Pulse Reverse Plating Abscheidung können insbesondere elektrochemische Multipulse zum Einsatz kommen.

Die bei der erfindungsgemäßen Multipulsabscheidung eingesetzten Abscheidesequenzen können beispielsweise aus folgenden Bausteine bestehen:

(A)

- Gleichstromphase gefolgt von einer Pulspause mit einer Wiederholungsrate zwischen 3- und 500-mal, oder
- Gleichstromphase gefolgt von einem anodischen Puls mit einer Wiederholungsrate zwischen 3- und 500-mal, oder
- Gleichstromphase gefolgt von einem kathodischen Puls mit einer Wiederholungsrate zwischen 3- und 500-mal;

gefolgt von einer

(B)

- Pulstromphase (Phase 1) bestehend aus 2-500 entweder kathodischen oder anodischen Einzelpulsen mit jeweils gleicher oder unterschiedlicher Pulsstromdichte und Pulslänge, jeweils gefolgt durch entweder
- eine Auszeit oder
- einer Gleichstromphase oder
- einen kathodischen Basisstrom in Höhe zwischen 1 und 75% der Pulsstromdichte oder
- einen anodischen Basisstrom in Höhe zwischen 1 und 75% der inversen kathodischen Pulsstromdichte oder

- einem kathodischen Puls, welcher sich vom vorangehenden Puls in einem oder mehreren der Pulsparameter Pulsstromdichte, Pulslänge, Pulsform oder Pulsfrequenz unterscheidet oder
- einem anodischen Puls beliebiger Pulsstromdichte, Pulslänge, Pulsform oder Pulsfrequenz

gefolgt von einer

(C)

- Pulsstromphase (Phase 2) bestehend aus 2 – 500 entweder kathodischen oder anodischen Einzelpulsen mit jeweils gleicher oder unterschiedlicher Pulsstromdichte und Pulslänge jedoch anderer Stromdichte oder Pulslänge oder Pulsfrequenz zu Phase 1 jeweils gefolgt von entweder
- einer Auszeit oder
- einer Gleichstromphase oder einem kathodischen Basisstrom in Höhe zwischen 1 und 75% der Pulsstromdichte oder
- einem anodischen Basisstrom in Höhe zwischen 1 und 75% der inversen kathodischen Pulsstromdichte oder
- einem kathodischen Puls, welcher sich vom vorangehenden Puls in einem oder mehreren der Pulsparameter Pulsstromdichte, Pulslänge, Pulsform oder Pulsfrequenz unterscheidet oder
- einem anodischen Puls beliebiger Pulsstromdichte, Pulslänge, Pulsform oder Pulsfrequenz;

oder

(A')

- Gleichstromphase

gefolgt von einer

- Pulsstromphase bestehend aus 2 – 500 entweder kathodischen oder anodischen Einzelpulsen mit jeweils gleicher oder unterschiedlicher Pulsstromdichte und Pulslänge jeweils

gefolgt von

(B')

- einer Auszeit oder
- einer Gleichstromphase oder
- einen kathodischen Basisstrom in Höhe zwischen 1 und 75% der Pulsstromdichte oder
- einen anodischen Basisstrom in Höhe zwischen 1 und 75% der inversen kathodischen Pulsstromdichte oder

011508

- einem kathodischen Puls welcher sich vom vorangehenden Puls in der Pulsstromdichte und Pulslänge, Pulsform unterscheidet oder
- einem anodischen Puls beliebiger Pulsstromdichte, Pulslänge, Pulsform oder Pulsfrequenz;

oder

(A'')

- eine Pulsphase bestehend aus einer in der Anzahl der Einzelpulse innerhalb von 2 – 500 beliebigen Reihe von Pulsen

jeweils gefolgt von entweder

(B'')

- einer Auszeit oder
- einer Gleichstromphase oder
- einen kathodischen Basisstrom in Höhe zwischen 1 und 75% der Pulsstromdichte oder
- einen anodischen Basisstrom in Höhe zwischen 1 und 75% der inversen kathodischen Pulsstromdichte oder
- einem weiteren Puls derselben Polarisation jedoch mit unterschiedlicher Pulsstromdichte mit entweder gleicher oder verschiedener Pulslänge oder Pulsform;

oder

(A''')

- einen kathodischen oder anodischen Einzelpuls
- gefolgt von

(B''')

- einer Pulsphase gleicher oder entgegengesetzter Polarisation bestehend aus einer in der Anzahl der Einzelpulse innerhalb von 2 – 500 beliebigen Reihe von Pulsen

jeweils gefolgt von entweder

(C''')

- einer Auszeit oder
- einer Gleichstromphase oder
- einen kathodischen Basisstrom in Höhe zwischen 1 und 75% der Pulsstromdichte oder
- einen anodischen Basisstrom in Höhe zwischen 1 und 75% der inversen kathodischen Pulsstromdichte oder

- einem weiteren Puls derselben Polarisation, jedoch mit unterschiedlicher Pulsstromdichte mit entweder gleicher oder verschiedener Pulslänge oder Pulsform.

Die Länge der einzelnen Pulse und Phasen beträgt hierbei jeweils zwischen 0,1 und 10.000 ms, Die Stromdichten der jeweiligen Pulse oder Gleichströme liegen zwischen 0,01 und 100 A/dm².

Die einzelnen Phasen können potential- oder strom(dichte)kontrolliert angelegt werden.

Um eine Desorption von Verunreinigungen und eine Diffusion von aktiven Spezies an die Werkstückoberfläche zu erlauben, ist vorteilhafterweise zwischen zumindest zwei aufeinanderfolgenden Einzelsequenzen und/oder nach Ablauf einer Abscheidesequenz eine Pause vorgesehen. Diese Pause wird durch die Unterbrechung des von außen zugeführten Stroms erhalten.

In einer Ausführung weist das erfindungsgemäße Verfahren eine periodische Sequenz auf, die zumindest eine Gleichstromphase gefolgt von einer Pulsstromphase aufweist.

Des weiteren kann vorgesehen sein, dass die Einzelsequenzen oder aber die gesamte Abscheidesequenz mit einem Basisstrom überlagert ist, wobei vorteilhafterweise der Basisstrom zwischen 1 und 75% der Stromdichte aufweist.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt insbesondere dann eine spezifische Einstellung und Veränderung der Materialeigenschaften der aufgetragenen Schicht, wenn die Dauer einer Einzelsequenz zwischen 1 und 3000 Mikrosekunden beträgt.

Die Abscheidung erfolgt hierbei aus einem Abscheidebad, das zumindest eine wässrige Lösung zumindest eines Salzes oder Mischungen von Salzen, zumindest eine Salzschnmelze oder zumindest eine ionische Flüssigkeit oder Mischungen derselben enthält.

In einer Variante des Verfahrens enthält das Abscheidebad zusätzlich Feststoffe für den Einbau in die zumindest eine abgeschiedene Schicht. Diese Feststoffe umfassen insbesondere Partikel, Fasern, Flocken und/oder Nanotubes (mikroskopisch kleine insbesondere röhrenförmige Gebilde mit einem Durchmesser kleiner als 100 Nanometer).

Die Aufgabe wird des Weiteren durch das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren dadurch gelöst, dass die Beschichtung zumindest vier Schichten aufweist. Hierbei können die Schichten mit zumindest einem der nachfolgenden Verfahren

aufgebracht werden, wobei bevorzugterweise zumindest zwei Schichten mit jeweils unterschiedlichen Verfahren aufgebracht werden:

- Gleichstrom
- rein kathodische Pulse (Unipolar Pulse Plating)
- Kombination von kathodischen und anodischen Pulsen (Reverse Pulse Plating)
- Kombination von kathodischen und anodischen Pulsen mit bis zu 500 Einzelpulsen (Pulsed Pulse Plating)
- Rampen und/oder Dreieckspulse (Spike Current Pulse Plating)
- jedes der oben genannten Verfahren in Kombination mit einem Basisstrom (Superimposed Pulse Plating)

Aus diesen Bausteinen können die Multischichten in beliebiger Reihenfolge kombiniert werden. Durch die gewählte Kombination können die resultierenden Eigenschaften des gesamten Schichtsystems gezielt gesteuert werden.

Bevorzugterweise weist die Beschichtung vier, fünf, sechs, sieben, acht, neun, zehn, elf oder zwölf Schichten auf. Ebenso kann vorgesehen sein, dass lediglich zwei oder drei Schichten vorgesehen sind, wobei vorteilhafterweise zumindest eine der Schichten mittels des erfindungsgemäßen Multipulsverfahrens aufgebracht wird.

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung folgt auf eine erste, auf das Werkstück aufgebrachte Primärschicht zumindest eine zweite Schicht, die eine größere Schichtdicke als die Primärschicht aufweist. Die Primärschicht erlaubt gegebenenfalls eine bessere Haftbarkeit der nachfolgenden Schicht.

In einer weiteren Ausbildung der Erfindung folgt an die zweite Schicht zumindest eine dritte Abschlussschicht, deren Schichtdicke geringer als jene der zweiten ist. Die dritte Schicht fungiert hierbei als Barriere gegen Umwelteinflüsse chemischer und/oder mechanischer Art. Besonders bevorzugt ist hierbei, dass die zweite Schicht mittels eines stromlosen Verfahrens hergestellt ist, und die Primärschicht und/oder die Abschlussschicht mittels des erfindungsgemäßen Multipulsverfahrens hergestellt wird.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren hat sich insbesondere für die Verwendung zur Abscheidung von zumindest einer Schicht auf einem metallischen oder nichtmetallischen Werkstück mit einem metallischen Überzug erwiesen, insbesondere ist es für Werkstücke geeignet, die aus Aluminium, Magnesium oder Titan gefertigt sind. Das Aufbringen von Schichtsystemen mit speziellen

Materialeigenschaften durch das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Verwendung dieser Materialien auch in Bereichen, die insbesondere hohe Anforderungen an die Verschleißfestigkeit der Werkstücke haben.

Die einzelnen Schichtlagen als Bausteine eines Gesamtschichtsystems können insbesondere aus folgenden Materialien bestehen:

- elektrolytisch abgeschiedene Metalle und deren Legierungen: Nickel (insbesondere auch unter Berücksichtigung des Nickel – Phosphor – Verhältnisses), Kupfer, Zinn, Silber, Platin, Gold, Zink, Rhodium, Antimon, Chrom, Kadmium, Eisen, Kobalt, Indium, Wolfram, Rhenium, Wismut, Mangan;
- chemisch (außenstromlos) abgeschiedene Schichten der vorgenannten Metalle und deren Legierungen;

Zwischen den einzelnen Schichten können zudem Wärmebehandlungen und/oder Reinigungsschritte durchgeführt werden.

Im Folgenden wird anhand einiger Ausführungsbeispiele die Erfindung näher erläutert.

Fig. 6 stellt graphisch eine Abscheidesequenz P dar, die aus drei Einzelsequenzen, nämlich einer Superimposed Pulse Plating Sequenz A, einer Unipolar Pulse Plating Sequenz B und einer Pulsed Pulse Plating Sequenz C. Die einzelnen Sequenzen A, B, C sind durch Pulspausen D unterbrochen, deren Länge beispielsweise 5 ms beträgt, wobei hierbei die Stromzufuhr von außen unterbrochen wird. Diese Abscheidesequenz P wird in dieser Ausführung des erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahrens bis zu 500 mal wiederholt.

Beispiel 1:

Die Schichteigenschaften können durch das Multipulsverfahren deutlich beeinflusst werden. Ein Beispiel an Nickel zeigt, dass die Struktur der Schicht nur durch Anwendung des erfindungsgemäßen Multipulsverfahrens von kolumnar (Fig. 7), die gemäß dem Stand der Technik nach dem Reverse-Pulse-Verfahren hergestellt wurde, in lamellar (Fig. 8) umklappen kann. Es können erfindungsgemäß auch Mischtypen (Fig. 9) zwischen kolumnar und lamellar hergestellt werden.

Die Versuchsbedingungen waren bei den Versuchen bis auf die Pulse gleich:

Elektrolytzusammensetzung: Nickel Sulfamattyp, Temperatur 45°C

Chemische Komponenten	Menge
Nickelsulfamat	80 – 95g/l
Nickelbromid	3 – 20g/l
Borsäure	30 – 40g/l
Org. Härtezusatz	20 – 30ml/l
Netzmittel	1 – 3ml/l
Beispiel f. kommerzielles Bad:	Enthone Lectronic 1003

Pulsparameter (Fig.7)

	Anzahl	Stromdichte [A/dm²]	Pulszeit [ms]
kath	1 – 8	3,0 – 4,0	20 – 40
kath	1 – 8	4,0 – 6,0	10 – 15

Pulsparameter (Fig.8):

	Anzahl	Stromdichte [A/dm²]	Pulszeit [ms]
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	200 – 300
kath	120 – 200	1,0 – 2,0	5 – 10
kath	120 – 200	2,0 – 4,0	1 – 5
anod	2 – 10	1,5 – 3,0	150 – 250
kath	2 – 10	1,0 – 2,0	10 – 30
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	2000 – 3000

Die jeweiligen Schichttypen zeigen dabei unterschiedliche Schichthärten; die Härte der Schichten ist abhängig vom Abscheideverfahren (alle Schichten wurden aus dem gleichen Bad abgeschieden):

Typ	Mikrohärte HV 0,1
Kolumnar	220 – 250
Mischtyp	210 – 270
lamellar	420 – 460

Die in diesem Versuch mittels des erfindungsgemäßen Multipulsverfahrens hergestellten Nickelschichten weisen mit Abstand die höchste Mikrohärte auf.

Auch die generelle Schichtstruktur (kolumnar/feinkristallin/lamellar) kann erfindungsgemäß verändert werden. Hier spielt auch der anodische Anteil in der Abscheidesequenz eine wesentliche Rolle. Bei Veränderung des anliegenden Stroms durch beispielsweise Pulse kann sich die Art der adsorbierten Spezies ändern,

und je nach Geschwindigkeitskonstante der Adsorption verändert sich dadurch die Oberflächendiffusion. Dies führt zu unterschiedlichen Kristallisationsmechanismen und Eigenschaften des abgeschiedenen Niederschlages.

Die Kinetik gleichzeitig ablaufender Reaktionen hat einen großen Einfluss auf die relative Geschwindigkeit konkurrierender Reaktionen, z.B. bei der Legierungsabscheidung oder Wasserstoffentwicklung. Durch Beeinflussung der Abscheidungskinetik über die Form und Folge der angelegten Strompulse können Legierungszusammensetzungen und -phasen manipuliert und Nebenreaktionen unterdrückt werden. Bei der Reduktion des entstehenden Wasserstoff spielt auch die Pulspause eine wichtige Rolle. Während der Strompausen können adsorbierte Stoffe oder Gasbläschen desorbieren, insbesondere bei gleichzeitiger guter Badbewegung.

Bei der Herstellung mehrerer Schichten sind eventuell einfache oder mehrfache Spülschritte in Wasser angepasster Reinheit zwischen den einzelnen Schritten notwendig.

Alle zu beschichtenden Ausgangsmaterialien können in Vorbereitung einer galvanischen Beschichtung auf an sich bekannte Weise vorbehandelt bzw. aktiviert werden.

In den nachfolgenden Anwendungsbeispielen wurden folgende Elektrolytzusammensetzungen eingesetzt:

E1:

Chemische Komponenten	Menge
Nickelsulfamat	70 – 90g/l
Nickelbromid	5 – 20g/l
Borsäure	30 – 40g/l
Org. Härtezusatz	15 – 25ml/l
Netzmittel	1 – 3ml/l
Beispiel f. kommerzielles Bad:	Enthone Lectronic

E2a: chemisches Nickelbad mit Phosphorgehalt 2 – 4%

E2b: chemisches Nickelbad mit Phosphorgehalt 4 – 9%

E2c: chemisches Nickelbad mit Phosphorgehalt 9 – 12%

E4:

Chemische Komponenten	Menge
Nickelsulfat	230 – 300g/l
Nickelchlorid	40 – 60g/l
Borsäure	30 – 40g/l
Netzmittel	2 – 3ml/l
Org. Zusätze	20 – 30ml/l
Beispiel f. kommerzielles Bad:	Enthone Elpelyt E10X

E5:

Chemische Komponenten	Menge
Nickelsulfat	230 – 300g/l
Nickelchlorid	40 – 60g/l
Borsäure	30 – 40g/l
Netzmittel	2 – 3ml/l
Org. Glanzzusätze	20 – 30ml/l
Beispiel f. kommerzielles Bad:	Enthone Elpelyt GS6

E6:

Chemische Komponenten	Menge
Chromsäure	200 – 250g/l
Schwefelsäure	5 – 10g/l
Beispiel f. kommerzielles Bad:	Metallchemie Saphir

E7:

Chemische Komponenten	Menge
Chromsäure	280 – 300g/l
Schwefelsäure	3 – 6g/l
Netzmittel	5 – 10ml/l
Beispiel f. kommerzielles Bad:	Enthone Ankor 1120

E8:

Chemische Komponenten	Menge
Silbercyanid	100 – 200g/l
Kaliumcyanid	50 – 150g/l
Org. Zusätze	5 – 10ml/l
Kaliumhydroxid	4g/l
Kaliumsilbercyanid	40 – 60g/l
Beispiel f. kommerzielles Bad:	Enthone Silvrex

E9:

Chemische Komponenten	Menge
Nickelsulfat	230 – 300g/l
Nickelchlorid	40 – 60g/l
Borsäure	30 – 40g/l
Netzmittel	2 – 3ml/l
Org. Zusätze	20 – 30ml/l
Beispiel f. kommerzielles Bad:	Metallchemie ORION 2100

E10:

Chemische Komponenten	Menge
Kupfersulfat	70 – 90g/l
Beispiel f. kommerzielles Bad:	Metallchemie Chelux

Anwendung 1:

Zweck: Erhöhte Verschleißfestigkeit, überprüft im Testaufbau mit in einem befeuerten simulierten Motorlauf mit einem Mittel von 6000Umin – 1

Status Quo: Haltbarkeit mit Gleichstromverfahren bzw. nur außenstromlosen Verfahren mit 4% Phosphor: 40 h, Härte herkömmlicher Schichten zwischen 250 – 800HV

Erfindungsgemäßes Verfahren: Haltbarkeit 250h, Oberflächenhärte ca. 600HV, Schichthärte ca. 1000HV

Substrat: Aluminiumlegierung AlSi20Fe5Ni2

Schichtsystem:

Nr	Schicht	Elektrolyt	Temperatur [°C]	Verfahren	Zeit [min]	Dicke [µm]
1	Sulfamatnickel	E1	40 – 45	MP	10 – 20	2 – 5
2	Chem. Nickel	E2a, E2b, E2c	80 – 90	außenstromlos	45	12 – 15
3	Sulfamatnickel	E1	40 – 45	MP	10 – 20	5 – 15
4	Chem. Nickel	E2a, E2b, E2c	80 – 90	außenstromlos	45	12 – 15
5	NiCo – Legierung	E3	40 – 60	BP	15 – 30	2 – 5

Fig. 10 zeigt eine elektronenspektroskopische Aufnahme des erhaltenen Schichtsystems von links nach rechts:

- Substratmaterial Aluminiumlegierung,
- 2µm Sulfamatnickelschicht,
- 13µm chemisch Nickel,
- 2µm Sulfamatnickelschicht,
- 13µm chemisch Nickel,
- 2µm Nickel – Kobalt – Legierungsschicht

Beschichtungsparameter:

MP = Multipuls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	200 – 3000
kath	95 – 210	1,0 – 2,0	5 – 10
kath	95 – 210	2,0 – 4,0	1 – 5
anod	2 – 5	1,5 – 3,0	150 – 250
kath	2 – 5	1,0 – 2,0	10 – 30
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	200 – 3000

BP = bipolarer Puls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	1 – 5	3,0 – 5,0	40 – 80
kath	1 – 5	4,0 – 8,0	15 – 30

Anwendung 2:

Zweck: Erhöhte thermische Verschleißfestigkeit von Aluminiumwerkstoffen

Status Quo: Keine Haltbarkeit bei einer Dauerbelastung >100

Erfindungsgemäßes Verfahren: Haltbarkeit über 250h bei Temperaturen bis 200°C

Substrat: Aluminiumlegierung AlSi20Fe5Ni2

Schichtsystem:

Nr	Schicht	Elektrolyt	Temperatur [°C]	Verfahren	Zeit [min]	Dicke [µm]
1	Sulfamatnickel	E1	40 – 45	MP	10 – 20	2 – 5
2	Chem. Nickel	E2a, E2b, E2c	80 – 90	außenstromlos	45	12 – 15
3	NiCo – Legierung	E1	40 – 60	BP	10 – 20	5 – 15
4	Chem. Nickel	E2a, E2b, E2c	80 – 90	außenstromlos	45	12 – 15
5	NiCo – Legierung	E3	40 – 60	BP	15 – 30	2 – 5

Beschichtungsparameter:

MP = Multipuls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	2200 – 2700
kath	95 – 210	1,0 – 2,0	5 – 10
kath	95 – 210	2,0 – 4,0	1 – 5
anod	2 – 5	1,5 – 3,0	150 – 250
kath	2 – 5	1,0 – 2,0	10 – 30
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	2200 – 2700

BP = bipolarer Puls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	1 – 5	3,0 – 5,0	40 – 80
kath	1 – 5	4,0 – 8,0	15 – 30

Anwendung 3:

Zweck: zur gleichmäßigen verschleißfesten Beschichtung mit Partikeleinlagerung

Status Quo: Schichtdickenverteilung von bis zu 1:5 bei Verwendung von Gleichstromverfahren und gleichen Abscheidezeiten/Schichtdicken

Erfindungsgemäßes Verfahren: Schichtdickenverteilungen bei 1:1,2

Substrat: Werkzeugstahl

Schichtsystem:

Nr	Schicht	Elektrolyt	Temperatur [°C]	Verfahren	Zeit [min]	Dicke [µm]
1	Sulfamatnickel	E1+	40 – 45	MP	10 – 20	10 – 15
2	Chem. Nickel	E2a, E2b, E2c	80 – 90	außenstromlos	45	10 – 15
3	Sulfamatnickel	E1+	40 – 45	MP	10 – 20	10 – 15
4	Chem. Nickel	E2a, E2b, E2c	80 – 90	außenstromlos	45	10 – 15
5	Sulfamatnickel	E1+	40 – 45	MP	10 – 20	10 – 15
6	Chem. Nickel	E2a, E2b, E2c	80 – 90	außenstromlos	45	10 – 15
7	NiCo – Legierung	E3	40 – 60	BP	15 – 30	5 – 15

Beschichtungsparameter:

MP = Multipuls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	2200 – 2700
kath	95 – 210	1,0 – 2,0	5 – 10
kath	95 – 210	2,0 – 4,0	1 – 5
anod	2 – 5	1,5 – 3,0	150 – 250
kath	2 – 5	1,0 – 2,0	10 – 30
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	2200 – 2700

BP = bipolarer Puls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	1 – 5	3,0 – 5,0	40 – 80
kath	1 – 5	4,0 – 8,0	15 – 30

Anwendung 4:

Zweck: Schichtsystem mit schwingungsdämpfenden Eigenschaften

Status Quo: Keine beobachtbare Schwingungsdämpfende Wirkung bei Einsatz von Gleichstrom oder simplen Pulse/Pulse Reverse Plating Verfahren.

Erfindungsgemäßes Verfahren: Deutliche Schwingungsdämpfung kann auch bei zyklische Dauerbelastung beobachtet werden.

Substrat: Aluminiumlegierung

Schichtsystem:

Nr	Schicht	Elektrolyt	Temperatur [°C]	Verfahren	Zeit [min]	Dicke [µm]
1	Sulfamatnickel	E1	40 – 45	MP	10 – 20	2 – 5
2	Chem. Nickel	E2a, E2b, E2c	80 – 90	außen- stromlos	45	12 – 15
3	Sulfamatnickel	E1	40 – 45	MP	10 – 20	5 – 15
4	Chem. Nickel	E2a, E2b, E2c	80 – 90	außen- stromlos	45	12 – 15
5	NiCo – Legierung	E3	40 – 60	BP	15 – 30	2 – 5

Fig. 11: von links nach rechts:

- Substratmaterial Aluminiumlegierung,
- 2µm Sulfamatnickelschicht,
- 13µm chemisch Nickel,
- 2µm Sulfamatnickelschicht,
- 13µm chemisch Nickel,

- 2µm Nickel – Kobalt – Legierungsschicht

Beschichtungsparameter:

MP = Multipuls

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	2200 – 2700
kath	95 – 210	1,0 – 2,0	5 – 10
kath	95 – 210	2,0 – 4,0	1 – 5
anod	2 – 5	1,5 – 3,0	150 – 250
kath	2 – 5	1,0 – 2,0	10 – 30
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	2200 – 2700

BP = bipolarer Puls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	1 – 5	3,0 – 5,0	40 – 80
kath	1 – 5	4,0 – 8,0	15 – 30

Anwendung 5:

Zweck: Herstellung korrosionsstabiler und verschleißfester Schichten

Status Quo: Haltbarkeit im CASS Test (DIN 50021) <24 Stunden

Erfindungsgemäßes Verfahren: Haltbarkeit des Schichtsystems >50 Stunden im CASS Test (DIN 50021) bei einer Schichthärte von ca. 1000HV

Substrat: Stahl

Schichtsystem:

Nr	Schicht	Elektrolyt	Temperatur [°C]	Verfahren	Zeit [min]	Dicke [µm]	Schichthärte [HV (0,1)]
1	Sulfamatnickel	E1	40 – 45	MP	30 – 45	10 – 15	240 – 300
2	Halbglanznickel	E4	50 – 60	SRP	30 – 45	10 – 15	220 – 340
3	Glanznickel	E5	50 – 60	SP	30 – 45	10 – 15	220 – 340
4	Hartchrom	E6	40 – 50	DC	50 – 60	10 – 15	900 – 1100

Beschichtungsparameter:

MP = Multipuls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	2200 – 2700
kath	95 – 210	1,0 – 2,0	5 – 10
kath	95 – 210	2,0 – 4,0	1 – 5
anod	2 – 5	1,5 – 3,0	150 – 250
kath	2 – 5	1,0 – 2,0	10 – 30
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	2200 – 2700

SRP = superimposed reverse Puls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	5 – 10	3,0 – 5,0	10 – 15
kath	5 – 10	4,0 – 8,0	5 – 10
anod	1 – 3x	4,0 – 6,0	5 – 10

SP = superimposed Puls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	5 – 10	3,0 – 4,0	10 – 15
kath	5 – 10	5,0 – 6,0	5 – 10

Anwendung 6:

Zweck: Herstellung von Schichten mit hoher thermischer Toleranz

Status Quo: Abplatzen, Blasenbildung oder Rissbildung der über Gleichstrom/außenstromlos aufgetragenen Schichtsysteme im Thermoschocktest: dreimaliger Zyklus Tempern bei 300°C für 2 Stunden gefolgt von Abschrecken in flüssigem Stickstoff (<200°C).

Erfindungsgemäßes Verfahren: Haltbarkeit des Schichtsystems im oben genannten Thermoschocktest ohne Auftreten von Blasen, Abplatzungen oder Rissbildungen.

Substrat: Stahl

Schichtsystem:

Nr	Schicht	Elektrolyt	Temperatur [°C]	Verfahren	Zeit [min]	Dicke [µm]	Schichthärte [HV (0,1)]
1	Sulfamatnickel	E1	40 – 45	MP	30 – 45	10 – 15	240 – 300
2	Halbglanznickel	E4	50 – 60	SRP	30 – 45	10 – 15	220 – 340
3	Glanznickel	E5	50 – 60	SP	30 – 45	10 – 15	220 – 340
4	Hartchrom	E6	40 – 50	DC	50 – 60	10 – 15	900 – 1100

Beschichtungsparameter:

MP = Multipuls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	2200 – 2700
kath	95 – 210	1,0 – 2,0	5 – 10
kath	95 – 210	2,0 – 4,0	1 – 5
anod	2 – 5	1,5 – 3,0	150 – 250
kath	2 – 5	1,0 – 2,0	10 – 30
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	2200 – 2700

SRP = superimposed reverse Puls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	5 – 10	3,0 – 5,0	10 – 15
kath	5 – 10	4,0 – 8,0	5 – 10
anod	1 – 3x	4,0 – 6,0	5 – 10

SP = superimposed Puls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	5 – 10	3,0 – 4,0	10 – 15
kath	5 – 10	5,0 – 6,0	5 – 10

Anwendung 7:

Zweck: Herstellung von Schichten mit hoher Korrosionsstabilität von Aluminium Thixogusslegierungen

Status Quo: Beständigkeit im CASS – Test (DIN 50021) von herkömmlichen Gleichstrom oder außenstromlos – Nickel Schichten: 12h

Erfindungsgemäßes Verfahren: Beständigkeit im CASS – Test: 24h

Substrat: Aluminiumlegierung AlMgSi7 Thixoguss

Schichtsystem:

Nr	Schicht	Elektrolyt	Temperatur [°C]	Verfahren	Zeit [min]	Dicke [µm]	Schichthärte [HV (0,1)]
1	Sulfamatnickel	E1	40 – 45	MP	45 – 60	10 – 25	240 – 300
2	Chem. Nickel	E2a, E2b, E2c	80 – 90	außen- stromlos	45	12 – 15	
3	Halbglanznickel	E4	50 – 60	SRP	20 – 30	15 – 20	220 – 340
4	Glanznickel	E5	50 – 60	SP	20 – 30	15 – 20	220 – 340
5	Glanzchrom	E7	40 – 50	DC	50 – 60	10 – 15	900 – 1100

Fig. 12: von unten nach oben:

- Substratmaterial Aluminiumlegierung,
- 10µm Sulfamatnickelschicht,
- 25µm chemisch Nickel,
- 10µm Halbglanznickelschicht,
- 10µm Glanznickelschicht,
- 2µm Glanzchromschicht

Beschichtungsparameter:

MP = Multipuls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	2200 – 2700
kath	95 – 210	1,0 – 2,0	5 – 10
kath	95 – 210	2,0 – 4,0	1 – 5
anod	2 – 5	1,5 – 3,0	150 – 250
kath	2 – 5	1,0 – 2,0	10 – 30
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	2200 – 2700

SRP = superimposed reverse Puls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	5 – 10	3,0 – 5,0	10 – 15
kath	5 – 10	4,0 – 8,0	5 – 10
anod	1 – 3x	4,0 – 6,0	5 – 10

SP = superimposed Puls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	5 – 10	3,0 – 4,0	10 – 15
kath	5 – 10	5,0 – 6,0	5 – 10

Anwendung 8:

Zweck: Herstellung korrosionsbeständiger Sperrschichten bei hoher Schichtgleichmäßigkeit

Status Quo: Ungenügende Diffusionssperrwirkung bzw. nur schlechte Schichtgleichmäßigkeit bei Verwendung von Gleichstromverfahren bzw. außenstromlosen Verfahren

Erfindungsgemäßes Verfahren: Ausgezeichnete Sperrwirkung auch bei thermischer Dauerbelastung bei 60°C bei einer Schichtverteilung von 1:1,3

Substrat: Aluminiumlegierung

Schichtsystem:

Nr	Schicht	Elektrolyt	Temperatur [°C]	Verfahren	Zeit [min]	Dicke [µm]	Schichthärt ^e [HV (0,1)]
1	Sulfamatnickel	E1	40 – 45	MP	15 – 30	5 – 10	240 – 300
2	Chem. Nickel	E2a, E2b, E2c	80 – 90	außenstromlos	30 – 45	12 – 15	
3	Sulfamatnickel	E1	40 – 45	MP	15 – 30	5 – 10	240 – 300
3	Silber	E8	20 – 25	SPE	20 – 30	10 – 15	80 – 200
4	Watts – Nickel	E9	50 – 60	SP	20 – 30	15 – 20	220 – 340
5	Glanzchrom	E7	40 – 50	DC	50 – 60	10 – 15	900 – 1100

Beschichtungsparameter:

MP = Multipuls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	2200 – 2700
kath	95 – 210	1,0 – 2,0	5 – 10
kath	95 – 210	2,0 – 4,0	1 – 5
anod	2 – 5	1,5 – 3,0	150 – 250
kath	2 – 5	1,0 – 2,0	10 – 30
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	2200 – 2700

SPE = superimposed reverse Puls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	5 – 15	3,0 – 5,0	10 – 15
kath	5 – 15	4,0 – 8,0	5 – 10
anod	1 – 3x	4,0 – 6,0	5 – 10

SP = superimposed Puls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	5 – 15	3,0 – 4,0	10 – 15
kath	5 – 15	5,0 – 6,0	5 – 10

Anwendung 9:

Zweck: Herstellung korrosionsbeständiger Sperrschichten bei hoher Schichtgleichmäßigkeit

Status Quo: Ungenügende Diffusionssperrwirkung bzw. nur schlechte Schichtgleichmäßigkeit bei Verwendung von Gleichstromverfahren bzw. außenstromlosen Verfahren

Erfindungsgemäßes Verfahren: Ausgezeichnete Sperrwirkung auch bei thermischer Dauerbelastung bei 60°C bei einer Schichtverteilung von 1:1,3

Substrat: Aluminiumlegierung

Schichtsystem:

Nr	Schicht	Elektrolyt	Temperatur [°C]	Verfahren	Zeit [min]	Dicke [µm]	Schichthärte [HV (0,1)]
1	Kupfer	E10	40 – 45	SPE	15 – 30	5 – 10	70 – 200
2	Chem. Nickel	E2a, E2b, E2c	80 – 90	außen-stromlos	30 – 45	12 – 15	
3	Sulfamatnickel	E1	40 – 45	MP	15 – 30	5 – 10	240 – 300
3	Silber	E8	20 – 25	SPE	20 – 30	10 – 15	80 – 200
4	Watts – Nickel	E9	50 – 60	SP	20 – 30	15 – 20	220 – 340
5	Glanzchrom	E7	40 – 50	DC	50 – 60	10 – 15	900 – 1100

Beschichtungsparameter:

MP = Multipuls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	2200 – 2700
kath	95 – 210	1,0 – 2,0	5 – 10
kath	95 – 210	2,0 – 4,0	1 – 5
anod	2 – 5	1,5 – 3,0	150 – 250
kath	2 – 5	1,0 – 2,0	10 – 30
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	2200 – 2700

SPE = superimposed reverse Puls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	5 – 15	3,0 – 5,0	10 – 15
kath	5 – 15	4,0 – 8,0	5 – 10
anod	1 – 3x	4,0 – 6,0	5 – 10

SP = superimposed Puls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	5 – 15	3,0 – 4,0	10 – 12ms
kath	5 – 15	5,0 – 6,0	5 – 15

Anwendung 10:

Zweck: Herstellung korrosionsbeständiger Sperrschichten bei hoher Schichtgleichmäßigkeit

Status Quo: Ungenügende Diffusionssperrwirkung bzw. nur schlechte Schichtgleichmäßigkeit bei Verwendung von Gleichstromverfahren bzw. außenstromlosen Verfahren

Erfindungsgemäßes Verfahren: Ausgezeichnete Sperrwirkung auch bei thermischer Dauerbelastung bei 60°C bei einer Schichtverteilung von 1:1,3

Substrat: Aluminiumlegierung

Schichtsystem:

Nr	Schicht	Elektrolyt	Temperatur [°C]	Verfahren	Zeit [min]	Dicke [µm]	Schichthärte [HV (0,1)]
1	Kupfer	E10	40 – 45	SPE	15 – 30	5 – 10	80 – 200
2	Chem. Nickel	E2a, E2b, E2c	80 – 90	außenstromlos	30 – 45	12 – 15	650 – 1000
3	NiCo – Legierung	E3	40 – 60	BP	15 – 30	2 – 5	300 – 450
4	Watts – Nickel	E9	50 – 60	SP	20 – 30	15 – 20	220 – 340
5	Glanzchrom	E7	40 – 50	DC	50 – 60	10 – 15	900 – 1100

Beschichtungsparameter:

MP = Multipuls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	2200 – 2700
kath	95 – 210	1,0 – 2,0	5 – 10
kath	95 – 210	2,0 – 4,0	1 – 5
anod	2 – 5	1,5 – 3,0	150 – 250
kath	2 – 5	1,0 – 2,0	10 – 30
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	2200 – 2700

SPE = superimposed reverse Puls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	5 – 15	3,0 – 5,0	10 – 15
kath	5 – 15	4,0 – 8,0	5 – 15
anod	1 – 5	4,0 – 12,0	2 – 10

SP = superimposed Puls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	5 – 10	3,0 – 4,0	10 – 15
kath	5 – 10	5,0 – 6,0	5 – 10

Anwendung 11:

Zweck: Herstellung von Schichten mit hoher Korrosionsstabilität

Status Quo: Beständigkeit im CASS – Test (DIN 50021) von herkömmlichen Gleichstrom oder außenstromlos – Nickel Schichten: 12h

Erfindungsgemäßes Verfahren: Beständigkeit im CASS – Test (DIN 50021): >24h

Substrat: Aluminiumlegierung AlMgSi7

Schichtsystem:

Nr	Schicht	Elektrolyt	Temperatur [°C]	Verfahren	Zeit [min]	Dicke [µm]	Schichthärte [HV (0,1)]
1	Sulfamatnickel	E1	40 – 45	MP	45 – 60	10 – 25	240 – 300
2	Chem. Nickel	E2a, E2b, E2c	80 – 90	außen- stromlos	45	12 – 15	650 – 1000
3	NiCo – Legierung	E3	40 – 60	BP	25 – 35	10 – 15	300 – 450
4	Glanznickel	E5	50 – 60	SP	20 – 30	15 – 20	220 – 340
5	Glanzchrom	E7	40 – 50	DC	5 – 10	2 – 3	900 – 1100

Beschichtungsparameter:

MP = Multipuls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	2200 – 2700
kath	95 – 210	1,0 – 2,0	5 – 10
kath	95 – 210	2,0 – 4,0	1 – 5
anod	2 – 5	1,5 – 3,0	150 – 250
kath	2 – 5	1,0 – 2,0	10 – 30
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	2200 – 2700

BP = bipolarer Puls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	1 – 5	3,0 – 5,0	40 – 80
kath	1 – 5	4,0 – 8,0	15 – 30

SP = superimposed Puls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	5 – 10	3,0 – 4,0	10 – 15
kath	5 – 10	5,0 – 6,0	5 – 10

Anwendung 12:

Zweck: Herstellung von Schichten mit hoher Korrosionsstabilität und Porenabdeckung des Grundsubstrats

Status Quo: Beständigkeit im CASS – Test (DIN 50021) von herkömmlichen Gleichstrom oder außenstromlos – Nickel Schichten: 12h

Erfindungsgemäßes Verfahren: Beständigkeit im CASS – Test (DIN 50021): >24h

Substrat: Aluminiumlegierung AlMgSi7

Schichtsystem:

Nr	Schicht	Elektrolyt	Temperatur [°C]	Verfahren	Zeit [min]	Dicke [µm]	Schichthärte [HV (0,1)]
1	Sulfamatnickel	E1	40 – 45	MP	45 – 60	10 – 25	240 – 300
2	Chem. Nickel	E2a, E2b, E2c	80 – 90	außen- stromlos	45	12 – 15	650 – 1000
3	Sulfamatnickel	E1	40 – 45	MP	45 – 60	10 – 25	240 – 300
4	Chem. Nickel	E2a, E2b, E2c	80 – 90	außen- stromlos	45	12 – 15	650 – 1000
5	NiCo – Legierung	E3	40 – 60	BP	25 – 35	10 – 15	300 – 450
6	Glanznickel	E5	50 – 60	SP	20 – 30	15 – 20	220 – 340
7	Glanzchrom	E7	40 – 50	DC	5 – 10	2 – 3	900 – 1100

Beschichtungsparameter:

MP = Multipuls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	2200 – 2700
kath	95 – 210	1,0 – 2,0	5 – 10
kath	95 – 210	2,0 – 4,0	1 – 5
anod	2 – 5	1,5 – 3,0	150 – 250
kath	2 – 5	1,0 – 2,0	10 – 30
kath	1 – 5	1,0 – 2,0	2200 – 2700

BP = bipolarer Puls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	1 – 5	3,0 – 5,0	40 – 80
kath	1 – 5	4,0 – 8,0	15 – 30

SP = superimposed Puls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	5 – 10	3,0 – 4,0	10 – 15
kath	5 – 10	5,0 – 6,0	5 – 10

Anwendung 13:

Zweck: Herstellung von verschleißfesten Schichten auf Aluminium

Status Quo: Beständigkeit herkömmlicher außenstromlos oder Gleichstromverfahren im Tribotest <100 Stunden

Erfindungsgemäßes Verfahren: Beständigkeit im Tribotest > 200 Stunden

Substrat: Aluminiumlegierungen

Schichtsystem:

Nr	Schicht	Elektrolyt	Temperatur [°C]	Verfahren	Zeit [min]	Dicke [µm]	Schichthärte [HV (0,1)]
1	Plasmaoxida-tions-verfahren		20 – 40	BP	20 – 45		1000 – 2000
2	Chem. Nickel	E2a, E2b, E2c	80 – 90	außen-stromlos	45	12 – 15	650 – 1000
3	NiCo – Legierung	E3	40 – 60	BP	25 – 35	10 – 15	300 – 450

Beschichtungsparameter:

BP = bipolarer Puls:

	Anzahl	Stromdichte [A/dm ²]	Pulszeit [ms]
kath	1 – 5	3,0 – 5,0	40 – 80
kath	1 – 5	4,0 – 8,0	15 – 30

PATENTANSPRÜCHE

1. Elektrochemisches Beschichtungsverfahren für die Abscheidung von zumindest einer Schicht an zumindest einem Werkstück in einem Abscheidebad, **gekennzeichnet durch** zumindest eine Abscheidesequenz (P), die zumindest einmal wiederholt wird, wobei innerhalb der zumindest einen Abscheidesequenz (P) zumindest zwei unterschiedliche Einzelsequenzen (A, B, C) vorgesehen sind.
2. Beschichtungsverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass jede Einzelsequenzen (A, B, C) zumindest ein der nachfolgenden Abscheidungsverfahren umfasst:
 - Gleichstrom
 - rein kathodische Pulse
 - Kombination von kathodischen und anodischen Pulsen
 - Kombination von kathodischen und anodischen Pulsen mit bis zu 500 Einzelpulsen
 - Rampen – und/oder Dreieckspulse
 - jedes der oben genannten Verfahren in Kombination mit einem Basisstrom
3. Beschichtungsverfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass zwischen zumindest zwei aufeinanderfolgenden Einzelsequenzen (A, B, C) und/oder nach Ablauf der zumindest einen Abscheidesequenz (P) eine Unterbrechung (D) des von außen zugeführten Stroms erfolgt.
4. Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Abscheidesequenz (P) zumindest eine Gleichstromabscheidung gefolgt von einer gepulsten Abscheidung aufweist.
5. Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Basisstrom zwischen 1 und 75% der Abscheidestromdichte aufweist.
6. Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Dauer einer Einzelsequenz (A, B, C) zwischen 1 und 3000 ms beträgt.

7. Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Abscheidebad zumindest eine wässrige Lösung zumindest eines Salzes oder Mischung von Salzen, zumindest eine Salzschnmelze oder zumindest eine ionische Flüssigkeit oder Mischungen derselben enthält.
8. Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Abscheidebad zusätzlich Feststoffe für den Einbau in die zumindest eine abgeschiedene Schicht enthält.
9. Beschichtungsverfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Feststoffe insbesondere Partikeln, Fasern, Flocken und/oder Nanotubes sind.
10. Elektrochemisches Beschichtungsverfahren für die Abscheidung einer Vielzahl von Schichten an zumindest einem Werkstück, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Beschichtung zumindest vier Schichten aufweist.
11. Beschichtungsverfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Schichten mit zumindest einem der nachfolgenden Verfahren aufgebracht werden:
 - Gleichstrom
 - rein kathodische Pulse
 - Kombination von kathodischen und anodischen Pulsen
 - Kombination von kathodischen und anodischen Pulsen mit bis zu 500 Einzelpulsen
 - Rampen – und/oder Dreieckspulse
 - jedes der oben genannten Verfahren in Kombination mit einem Basisstrom
12. Beschichtungsverfahren nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest zwei Schichten mit unterschiedlichen Verfahren aufgebracht werden.
13. Elektrochemisches Beschichtungsverfahren für die Abscheidung einer Vielzahl von Schichten an zumindest einem Werkstück, wobei zumindest zwei Schichten mit unterschiedlichen Verfahren aufgebracht werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest eine Schicht mit einem elektrochemischen Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 aufgebracht wird.

14. Beschichtungsverfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Beschichtung zwei bis zwölf Schichten aufweist.
15. Beschichtungsverfahren nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass auf eine erste, auf die Werkstückoberfläche aufgebraachte Primärschicht zumindest eine zweite Schicht folgt, die eine größere Schichtdicke als die Primärschicht aufweist.
16. Beschichtungsverfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass an die zweite Schicht zumindest eine dritte Abschlussschicht folgt, deren Schichtdicke geringer als jene der zweiten ist.
17. Beschichtungsverfahren nach Anspruch 15 oder 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zweite Schicht mittels eines stromlosen Verfahrens hergestellt ist.
18. Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Primärschicht und/oder die Abschlussschicht mittels des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellt ist.
19. Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass zwischen dem Aufbringen zweier Schichten eine thermische Behandlung erfolgt.
20. Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest eine Schicht mithilfe eines Plasmaoxidverfahrens aufgebracht wird.
21. Verwendung der Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20 für die Abscheidung auf einem metallischen Werkstück oder einem nicht-metallischen Werkstück mit einem metallischen Überzug.
22. Verwendung nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Werkstück aus Aluminium, Magnesium oder Titan gefertigt ist.

2008 10 23

Ha/Sc

367 
Patentanwalt
Dipl.-Ing. Mag. Michael Babeluk
A-1150 Wien, Mariahilfer Gürtel 39/17
Tel.: (+43 1) 892 89 33-0 Fax: (+43 1) 892 89 333
E-Mail: michael.babeluk@patentanwalt.at

011508

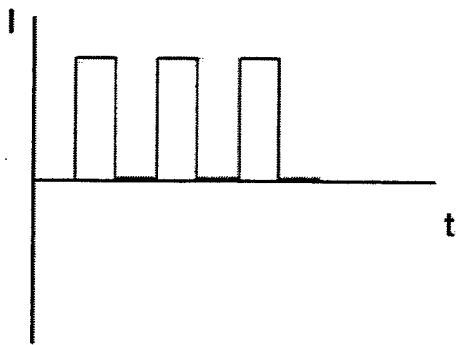


Fig. 1

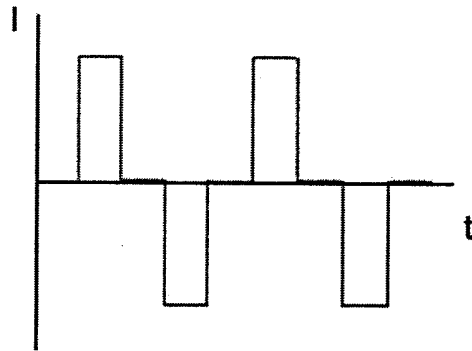


Fig. 2

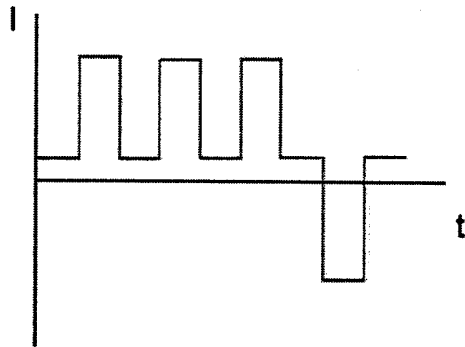


Fig. 3

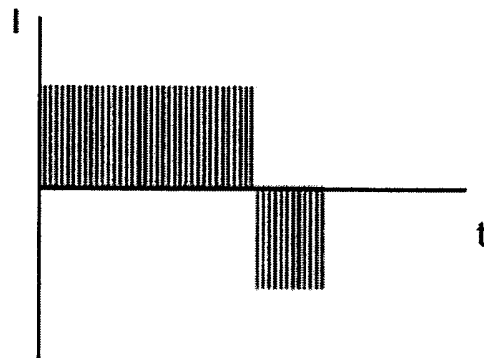


Fig. 4

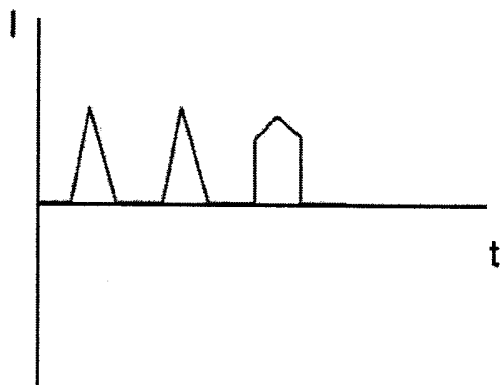


Fig. 5

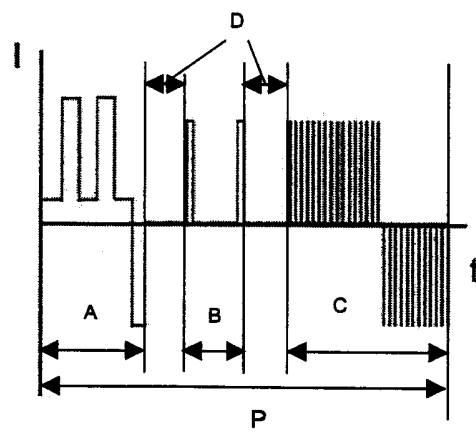


Fig. 6

011508



Fig. 7

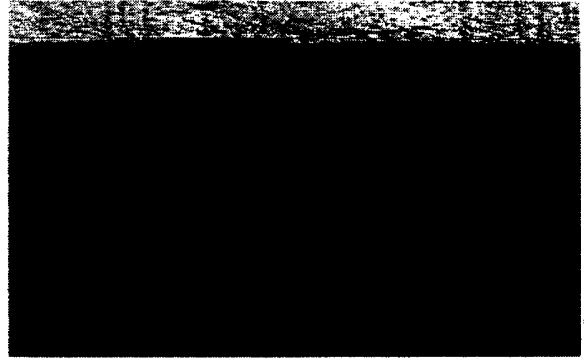


Fig. 8

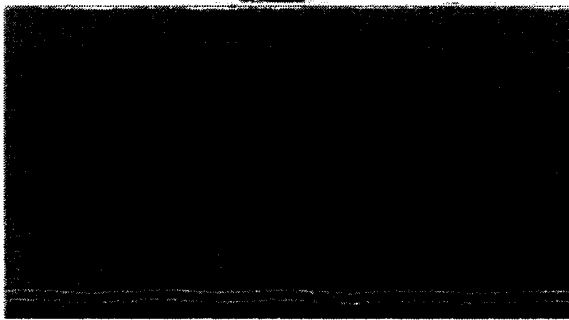


Fig. 9

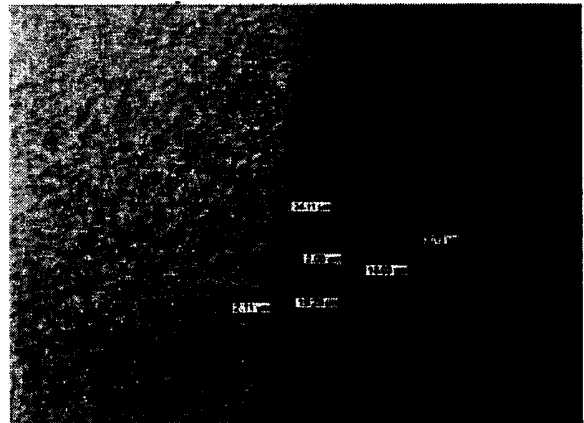


Fig. 10

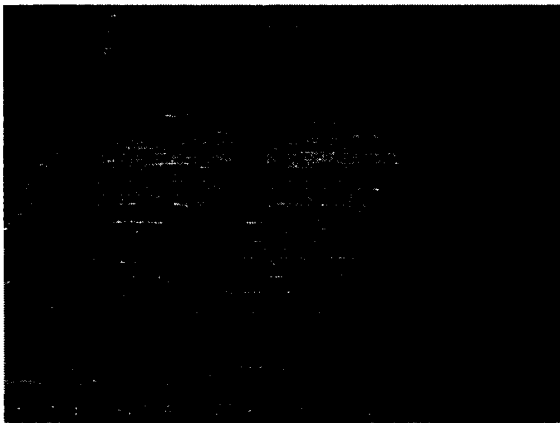


Fig. 11

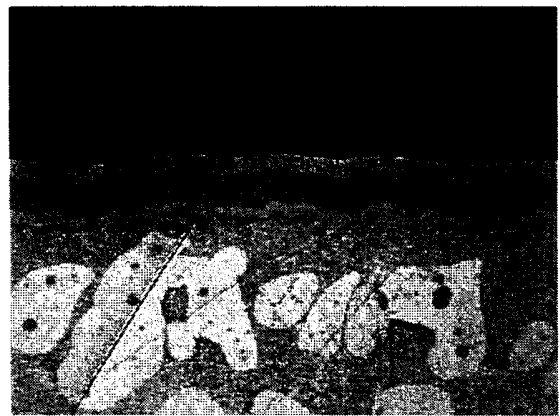
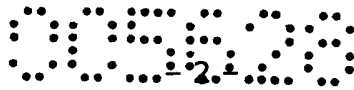


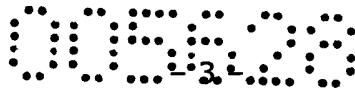
Fig. 12

(neue) PATENTANSPRÜCHE

1. Elektrochemisches Beschichtungsverfahren für die Abscheidung von zumindest einer Schicht an zumindest einem Werkstück in einem Abscheidebad, mit zumindest eine Abscheidesequenz (P), die zumindest einmal wiederholt wird, wobei innerhalb der zumindest einen Abscheidesequenz (P) zumindest zwei Einzelsequenzen (A, B, C) vorgesehen sind, und jede Einzelsequenz (A, B, C) ein spezifisches Abscheidungsverfahren aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zumindest zwei Einzelsequenzen (A, B, C) innerhalb einer Abscheidesequenz (P) unterschiedliche Abscheidungsverfahren aufweisen.
2. Beschichtungsverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass jede Einzelsequenzen (A, B, C) zumindest ein der nachfolgenden Abscheidungsverfahren umfasst:
 - Gleichstrom
 - rein kathodische Pulse
 - Kombination von kathodischen und anodischen Pulsen
 - Kombination von kathodischen und anodischen Pulsen mit bis zu 500 Einzelpulsen
 - Rampen – und/oder Dreieckspulse
 - jedes der oben genannten Verfahren in Kombination mit einem Basisstrom
3. Beschichtungsverfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass zwischen zumindest zwei aufeinanderfolgenden Einzelsequenzen (A, B, C) und/oder nach Ablauf der zumindest einen Abscheidesequenz (P) eine Unterbrechung (D) des von außen zugeführten Stroms erfolgt.
4. Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Abscheidesequenz (P) zumindest eine Gleichstromabscheidung gefolgt von einer gepulsten Abscheidung aufweist.
5. Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Basisstrom zwischen 1 und 75% der Abscheidestromdichte aufweist.



6. Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Dauer einer Einzelsequenz (A, B, C) zwischen 1 und 3000 ms beträgt.
7. Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Abscheidebad zumindest eine wässrige Lösung zumindest eines Salzes oder Mischung von Salzen, zumindest eine Salzschmelze oder zumindest eine ionische Flüssigkeit oder Mischungen derselben enthält.
8. Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Abscheidebad zusätzlich Feststoffe für den Einbau in die zumindest eine abgeschiedene Schicht enthält.
9. Beschichtungsverfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Feststoffe insbesondere Partikel, Fasern, Flocken und/oder Nanotubes sind.
10. Elektrochemisches Beschichtungsverfahren für die Abscheidung einer Vielzahl von Schichten an zumindest einem Werkstück, wobei zumindest zwei Schichten mit unterschiedlichen Verfahren aufgebracht werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest eine Schicht mit einem elektrochemischen Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 aufgebracht wird.
11. Beschichtungsverfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Beschichtung zwei bis zwölf Schichten aufweist.
12. Beschichtungsverfahren nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass auf eine erste, auf die Werkstückoberfläche aufgebrachte Primärschicht zumindest eine zweite Schicht folgt, die eine größere Schichtdicke als die Primärschicht aufweist.
13. Beschichtungsverfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass an die zweite Schicht zumindest eine dritte Abschlussschicht folgt, deren Schichtdicke geringer als jene der zweiten ist.
14. Beschichtungsverfahren nach Anspruch 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zweite Schicht mittels eines stromlosen Verfahrens hergestellt ist.
15. Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Primärschicht und/oder die Abschlussschicht mittels des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellt ist.



16. Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass zwischen dem Aufbringen zweier Schichten eine thermische Behandlung erfolgt.
17. Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest eine Schicht mithilfe eines Plasmaoxidverfahrens aufgebracht wird.
18. Verwendung des Beschichtungsverfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 17 für die Abscheidung auf einem metallischen Werkstück oder einem nicht-metallischen Werkstück mit einem metallischen Überzug.
19. Verwendung nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Werkstück aus Aluminium, Magnesium oder Titan gefertigt ist.

2009 06 04

Ha

Patentanwalt
Dipl.-Ing. Mag. Michael Babeluk
A-1150 Wien, Mariahilfer Gürtel 39/17
Tel.: (+43 1) 892 89 33-0 Fax: (+43 1) 892 89 333
E-Mail: ~~patent@babeluk.at~~

WACHSBEFICHT