

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Mai 2009 (14.05.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/059915 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/064641

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Oktober 2008 (29.10.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 053 457.6
7. November 2007 (07.11.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): NANOGATE AG [DE/DE]; Zum Schacht 3, 66287
Quierschied (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRENNER, Frank**
[DE/DE]; Zum Meerwald 1, 66129 Bübingen (DE).
SANDER, Jürgen [DE/DE]; Klosterstrasse 27, 66271
Kleinblittersdorf (DE).

(74) Anwalt: **JÖNSSON, Hans-Peter**; Von Kreisler Selting
Werner, Bahnhofsvorplatz 1, Deichmannhaus am Dom,
50667 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: GOLD-CONTAINING NICKEL LAYER

(54) Bezeichnung: GOLDHALTIGE NICKELSCHICHT

(57) Abstract: The invention relates to a chemical nickel bath containing noble metal ions and to a method for producing a chemical nickel layer containing noble metal. The invention further relates to the nickel layer so obtained and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein chemisches Nickelbad enthaltend Edelmetallionen, ein Verfahren zu Herstellung eine chemisch Nickelschicht enthaltend Edelmetall und die so entstandene Nickelschicht sowie deren Verwendung.



WO 2009/059915 A2

Goldhaltige Nickelschicht

Die vorliegende Erfindung betrifft ein chemisches Nickelbad enthaltend Goldionen, ein Verfahren zur Herstellung einer chemisch Nickelschicht enthaltend Gold, die so entstandene Nickelschicht sowie deren Verwendung.

Chemisch Nickel wird üblicherweise als Verschleiß- oder Korrosionsschutz in der Regel auf metallische Werkstoffe abgeschieden. Der Unterschied zum galvanisch Nickel liegt vor allem darin, dass zur Abscheidung kein elektrischer Strom verwendet wird. Dadurch erhält man beim chemischen Vernickeln konturentreue Beschichtungen, deren Schichtdicke bei einer Toleranz von $\pm 2 \mu\text{m}$ bis $\pm 3 \mu\text{m}$ typischerweise im Bereich von $8 \mu\text{m}$ bis $80 \mu\text{m}$ liegen kann. Jedoch muss ab $50 \mu\text{m}$ mit Spannungen in der Schicht gerechnet werden. Es ist sogar möglich, Kunststoffe wie beispielsweise Polyamid zu beschichten.

Chemisch Nickel-Phosphor-Schichten sind bekannt und in vielen industriellen Anwendungen zu finden: Automobil, Elektronik, Druckindustrie, chemischer Anlagenbau, Maschinenbau, Raumfahrt, Öl- und Gasindustrie. Hauptaufgabe dieser Schichten ist der Schutz des Substrats vor Korrosion und Verschleiß. Die chemisch Nickelschicht kann kombiniert werden mit anderen Überzügen wie beispielsweise Chromüberzügen in der Druckindustrie oder Goldüberzügen als Finish in der Elektronik. Das chemische, außenstromlose Abscheidungsverfahren ist

jedoch im Unterschied zum galvanischen, stromführenden Verfahren der Nickelabscheidung deutlich langsamer. Es werden meist 5 bis 15 μm in der Stunde abgeschieden. Für hohe Korrosionsschutzanforderungen sind üblicherweise Schichten von mindestens 25 bis 30 μm notwendig. Daraus resultieren relativ hohe Kosten in der Applikation solcher Schichten - zum einen durch den Rohstoff Nickel und zum anderen durch die langen Prozesszeiten zur Abscheidung.

Der Korrosionsschutz konnte bisher erhöht werden durch einen hohen Phosphor-Gehalt einer Nickel-Phosphor-Schicht als auch durch weitere Überzüge wie zum Beispiel aus Chrom oder Silber. Damit ist entsprechend aber mindestens ein weiterer Applikationsschritt notwendig.

Aus der US 3,485,597 ist eine goldhaltige Nickelbeschichtung bekannt, bei der Gold jedoch nur zu einem sehr geringen Anteil unterhalb von 1 Gew.% in die Beschichtung eingebracht werden konnte.

Darüber hinaus existiert die sogenannte "Immersion Gold / Nickel"-Technologie. Hier wird auf eine Nickel-Phosphor-Schicht eine dünne Goldschicht mit einer Schichtdicke von typischerweise bis zu 0,2 μm abgeschieden und anschließend eine Verschleißschutzschicht aufgetragen. Dieses Verfahren hat den entscheidenden Nachteil, dass mehrere Verfahrensschritte für die Beschichtung notwendig sind und bei Durchbrechung der Goldschicht durch Defekte die Nickelschicht korrodieren kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist also die Bereitstellung einer chemisch Nickelschicht mit verbesserter Korrosionsbeständigkeit, die Bereitstellung eines Verfahrens mit günstigeren Prozessparametern und damit die Eröffnung neuer Anwendungsfelder und Vergrößerung des potentiellen Markts. Aufgabe ist es weiterhin, die bisherigen Probleme wie die aufgrund der recht langsamen chemisch Nickelabscheidung und der relativ großen Schichtstärke ungünstige Kostenposition des Verfahrens (etwa 10 µm Schichtdickenauftrag in 1 Stunde) durch eine dünnere Schicht im Vergleich zum Stand der Technik zu vermeiden und trotzdem eine chemisch Nickelschicht mit gleich guten oder verbesserten Eigenschaften bereitzustellen.

Die der Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe wird in einer ersten Ausführungsform gelöst durch ein chemisches Nickelbad für die stromlose Abscheidung von Nickel, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Goldgehalt in einem Bereich von 0,01 bis 0,5 g/l, einen Gehalt an Nickel in einem Bereich von 0,5 bis 50 g/l und einen Gehalt an Reduktionsmittel in einem Bereich von 5 bis 150 g/l aufweist.

Das erfindungsgemäße Nickelbad erlaubt die Abscheidung von dünneren Schichten im Vergleich zum Stand der Technik, damit man bei gleicher oder besserer Korrosionsbeständigkeit der Schicht die Zeit für die Abscheidung der Schicht reduzieren und damit das Verfahren kostengünstiger gestalten kann. Dies erlaubt eine flexiblere Anwendungsmöglichkeit des Verfahrens in industriellen Anwendungen, unter anderem auch bei Großserien durch die verkürzte spezifische Prozesszeit pro Beschichtungsgut. Das erfindungsgemäße Nickelbad ermöglicht also einen größeren Durchsatz pro Zeiteinheit.

Das erfindungsgemäße Bad besteht vorteilhafterweise im wesentlichen aus einem üblichen chemisch Nickel Elektrolyten, dem eine wässrige Lösung von beispielsweise Kaliumdicyanoaurat zugesetzt ist. Es kann auch ein handelsüblicher Goldelektrolyt eingesetzt werden. Erstmals können mit dem erfindungsgemäßen Bad chemisch Nickel, Phosphor und Gold in signifikanter Menge gleichzeitig abgeschieden werden.

Es wurde bislang davon ausgegangen, dass Nickel und Gold in signifikanter Menge bei hoher Nickelkonzentration nicht mischbar sind. Schichten aus diesen Materialien wurden bisher in zwei getrennten Schichten übereinander aufgebracht. Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass mit Hilfe des erfindungsgemäßen Bades die bislang im Wesentlichen als nicht homogen abscheidbar angesehenen Materialien gemeinsam in einer Schicht homogen abgeschieden werden können.

Die erfindungsgemäße Schicht ist darüber hinaus auch nicht empfindlich gegenüber Korrosion. Überraschenderweise haben sich keine Lokalelemente aus Nickel-Phosphor- und Gold-Domänen gebildet, die die Schicht empfindlich gegenüber Salzsprühnebel und Säuren machen würden, sondern man erhält bei Einsatz des erfindungsgemäßen Bades eine Schicht, bei der der Korrosionsschutz sogar höher ist als bei einer vergleichbar dicken goldfreien Nickel-Phosphor-Schicht.

Bei dem erfindungsgemäßen Nickelbad mit Goldionen wurde eine besonders hohe Korrosionsbeständigkeit beobachtet.

Das Nickelbad weist vorteilhafterweise einen Goldionengehalt in einem Bereich von 0,05 bis 0,15 g/l auf. Liegt der Gehalt an Goldionen oberhalb dieses Bereiches, so kann es dazu kommen, dass das Bad nicht "startet", also nicht zur stromlosen Abscheidung von Nickel führt.

Die Goldionen weisen als Gegenionen vorteilhafterweise schwache Säuren auf, da dadurch der pH-Wert des Bades nicht zu sauer wird und so das Bad den Beschichtungsprozess verlangsamt. Insbesondere sind die Gegenionen ausgewählt aus der Gruppe Sulfite, Sulfonate, Cyanide oder Phosphonate. Die Gegenionen können vorzugsweise Alkylgruppen oder Arylgruppen aufweisen, die wiederum vorteilhafterweise teilfluoriert sein können. Ganz besonders bevorzugt sind die Gegenionen Trifluormethansulfonat, Methansulfonat, Cyanid und/oder Toluolsulfonat. Durch die geeignete Auswahl der Gegenionen wird die Löslichkeit der Metallionen erhöht.

Die Nickelionen des erfindungsgemäßen Bades liegen vorteilhafterweise als Lösungen der Salze Nickelchlorid, Nickelsulfat und/oder Nickelacetat vor. Der Nickelgehalt liegt vorteilhafterweise in einem Bereich von 3 bis 10 g/l.

Das Reduktionsmittel ist bevorzugt ein Hypophosphit. Ganz besonders bevorzugt ist das Reduktionsmittel Natriumhypophosphit. Das Reduktionsmittel liegt vorteilhafterweise in einer Menge in einem Bereich von 32 bis 42 g/l im erfindungsgemäßen Bad vor.

Im erfindungsgemäßen Bad ist vorteilhafterweise auch mindestens ein Komplexbildner enthalten, der insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Ammoniak und Alkanolamine. Der Komplexbildner liegt vorteilhafterweise in einer Menge in einem Bereich von 1 bis 15 g/l im erfindungsgemäßen Bad vor. Komplexbildner sind deshalb besonders vorteilhaft, da sie Nickelionen komplexieren und so zu hohe Konzentrationen an freien Nickelionen verhindern. Dadurch wird die Lösung stabilisiert und das Ausfallen beispielsweise von Nickelphosphit zurückgedrängt.

Im erfindungsgemäßen Bad ist vorteilhafterweise auch mindestens ein Beschleuniger enthalten, der insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe Anionen von Mono- und Dicarbonsäuren, Fluoride und/oder Boride. Der Beschleuniger liegt vorteilhafterweise in einer Menge in einem Bereich von 0,001 bis 1 g/l im erfindungsgemäßen Bad vor. Beschleuniger sind deshalb erfindungsgemäß besonders vorteilhaft, da sie beispielsweise Hypophosphitionen aktivieren und so die Abscheidung beschleunigen.

In üblichen Nickelbädern ist auch mindestens ein Stabilisator enthalten, der insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe Blei-, Zinn-, Arsen-, Molybdän-, Cadmium-, Thallium-Ionen und/oder Thioharnstoff. Der Stabilisator liegt vorteilhafterweise in einer Menge in einem Bereich von 0,01 bis 250 mg/l im erfindungsgemäßen Bad vor. Stabilisatoren sind deshalb erfindungsgemäß besonders vorteilhaft, da sie die Zersetzung der Lösung verhindern, indem sie katalytisch aktive Reaktionskeime maskieren.

Im erfindungsgemäßen Bad ist vorteilhafterweise auch mindestens ein pH-Wert Puffer enthalten, der insbesondere ein Natriumsalz eines Komplexbildners und/oder auch die dazugehörige entsprechende Säure ist. Der Puffer liegt vorteilhafterweise in einer Menge in einem Bereich von 0,5 bis 30 g/l im erfindungsgemäßen Bad vor. Puffer sind deshalb erfindungsgemäß besonders vorteilhaft, da sie den pH-Wert über längere Betriebszeiten konstant halten können.

Im erfindungsgemäßen Bad ist vorteilhafterweise auch mindestens ein pH-Regulierer enthalten, der insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe Schwefelsäure, Salzsäure, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat und/oder Ammoniak. Der pH-Regulierer liegt vorteilhafterweise in einer Menge in einem Bereich von 1 bis 30 g/l im erfindungsgemäßen Bad vor. pH-Regulierer sind deshalb erfindungsgemäß besonders vorteilhaft, da sie den pH-Wert des erfindungsgemäßen Bades nachregulieren können.

Im erfindungsgemäßen Bad ist vorteilhafterweise auch mindestens ein Netzmittel enthalten, das insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe der ionogenen und/oder nicht-ionogenen Tenside. Das Netzmittel liegt vorteilhafterweise in einer Menge in einem Bereich von 0,001 bis 1 g/l im erfindungsgemäßen Bad vor. Netzmittel sind deshalb erfindungsgemäß besonders vorteilhaft, da sie die Benetzbarkeit der zu vernickelnden Oberfläche mit dem Elektrolytbad erhöhen.

Vorteilhafterweise können in dem erfindungsgemäßen Nickelbad auch Partikel, insbesondere Polymerpartikeln dispergiert sein. Diese sind vorteilhafterweise aus Fluorpolymeren, ganz besonders bevorzugt aus Tetrafluorpolyethylen. Diese Teilchen können vorteilhafterweise in einer Menge von 1 bis 30 g/l vorliegen. Die durchschnittliche Teilchengröße liegt vorteilhafterweise in einem Bereich von 0,01 bis 1 μm . Zur weiteren Funktionalisierung der daraus resultierenden Schicht können also in der erfindungsgemäß herzustellenden Schicht in Form einer Dispersion funktionelle Partikel eingebaut werden: beispielsweise PTFE zur Reibungsminimierung oder SiC oder andere Hartstoffe zur Erhöhung des Verschleißschutzes mit den oben genannten Anteilen und Teilchengrößen.

In einer weiteren Ausführungsform wird die der Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur stromlosen Herstellung einer goldhaltigen chemisch Nickel Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, dass man ein erfindungsgemäßes Nickelbad einsetzt, und man

a) entweder während der Beschichtung einen pH-Wert von höchstens 4,7 einstellt und so eine homogene Verteilung von Gold in der resultierenden Beschichtung erhält, oder

b) während der Beschichtung einen pH-Wert von mehr als 4,7 einstellt und so eine laminare Abscheidung von Gold und Nickel erhält, so dass abwechselnde Schichten von Gold und Nickel entstehen,

und man während der Beschichtung das Nickelbad auf einer Temperatur in einem Bereich von 50 bis 80°C hält.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren ist schneller als herkömmliche Verfahren, da durch das erfindungsgemäße Nickelbad nur dünnere Schichten im Vergleich zum Stand der Technik für vergleichbaren Korrosionsschutz notwendig sind. Darüber hinaus muss im Vergleich zur "Immersion Gold /Nickel" - Technologie nur ein einziger Verfahrensschritt für die Beschichtung durchgeführt werden.

Vollkommen überraschend wurde bei dem erfindungsgemäßen Verfahren festgestellt, dass es abhängig vom pH-Wert möglich ist, eine goldhaltige Nickelschicht entweder so abzuscheiden, dass das Gold homogen in der Nickelschicht verteilt ist, oder so abzuscheiden, dass unterscheidbare Goldschichten abwechselnd mit Nickelschichten entstehen.

Nickelschichten im Sinne der Erfindung sind solche Schichten, die überwiegend aus Nickel bestehen. Goldschichten im Sinne der Erfindung sind solche Schichten, die mindestens 30 Gew.% aus Gold enthalten.

Vorteilhafterweise stellt man in Variante a) den pH-Wert in einem Bereich von 4,0 bis 4,65 ein. Liegt der pH-Wert unterhalb von 4,0, so nimmt die Abscheidungsgeschwindigkeit des Bades zu sehr ab.

In Variante b) stellt man vorzugsweise den pH-Wert in einem Bereich von 4,75 bis 5,5 ein. Liegt der pH-Wert darüber so kann sich unvorteilhaftes Goldhydroxid bilden.

Der pH Wert wird vorteilhafterweise mit Hilfe von Ammoniaklösung und/oder Schwefelsäure eingestellt.

Die zu beschichtende Oberfläche des Substrats wird vorteilhafterweise je nach Bedarf aktiviert oder passiviert. Die Aktivierung kann vorteilhafterweise durch gängige am Markt kommerziell erhältliche Aktivatoren, im einfachsten Fall durch halbkonzentrierte Salzsäure geschehen. Dies gilt auch für die entsprechende Passivierung.

Das Verfahren wird vorteilhafterweise stromlos durchgeführt. Dadurch kann gerade bei besonders schwierigen Fertigungstoleranzen der Anomalieeffekt der Schichtdicke bei stromführenden Abscheidungsverfahren gerade an Kanten vermieden werden.

Die der Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe wird in einer weiteren Ausführungsform gelöst durch eine chemisch-Nickelschicht enthaltend mindestens 1 Gew.% Gold. In zunehmender Reihenfolge der Bevorzugung enthält die erfindungsgemäße Nickelschicht insbesondere mindestens 2 Gew.%, 3 Gew.% und 5 Gew.% Gold. Durch den höheren Goldgehalt kann die Gesamtschichtdicke bei gleicher Korrosionsresistenz verringert werden, wodurch eine erhebliche Einsparung der Prozesszeit und Materialeinsparung erzielt werden kann. Zudem können komplizierte Formen konturengetreuer beschichtet werden. Vorzugsweise ist die Nickelschicht nach einer der Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlich.

Vorteilhafterweise weist die Nickelschicht einen Goldgehalt von 3 bis 45 Gew.% und einen Phosphorgehalt von 3 bis 20 Gew.% auf. Bislang war davon ausgegangen worden, dass Gold in deutlicher Menge mit Nickel bei hohen Konzentrationen an Nickel nicht in signifikantem Maße mischbar ist. Überraschend konnte also erfindungsgemäß eine goldhaltige Nickelschicht bereitgestellt werden. Außerdem müsste nach bisheriger Auffassung in Gegenwart von Gold das Nickel sehr leicht korrodieren. Überraschenderweise kommt es jedoch in den erfindungsgemäßen Schichten zu keiner nennenswerten Korrosion des Nickels.

Vorzugsweise weist die Nickelschicht abwechselnd mindestens eine Goldzwischen- und mindestens zwei Nickelzwischen-schichten auf, wobei mindestens eine Goldzwischen-schicht an beiden Grenzflächen der Zwischen-schicht an Nickelzwischen-schichten angrenzt. Diese Art von Beschichtung wurde überraschenderweise erstmals in nur einem Verfahrensschritt mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten. Durch die Schichtabfolge kann ein besonders guter Korrosionsschutz erzielt werden und so die Dicke der Gesamtschicht weiter reduziert werden.

Vorteilhaftweise weisen die Nickelzwischen-schichten eine Schichtdicke in einem Bereich von 1 bis 10 μm , insbesondere in einem Bereich von 2 bis 5 μm auf.

Die Goldzwischen-schicht weist vorzugsweise eine Schichtdicke in einem Bereich von 0,01 bis 1 μm , insbesondere in einem Bereich von 30 nm

bis 150 nm auf. Schon durch eine derart geringe Schichtdicke kann die Resistenz gegen Korrosion sigifikant verbessert werden, so dass die Gesamtschicktdicke der erfindungsgemäßen Nickelschicht erheblich verringert werden kann.

Durch dieselbe Güte der erfindungsgemäßen Schicht in Bezug auf die Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu wesentlich dickeren herkömmlichen Nickel-Phosphor Schichten kann eine wesentlich bessere Fertigungstoleranz erzielt werden.

Vorteilhafterweise ist das Gold in aufsteigender Bevorzugung zu mindestens 4, 5, 7 oder 10 Gew.% und unabhängig davon zu höchstens 40, 20 oder 12 Gew.% in der erfindungsgemäßen Nickelschicht enthalten. Dadurch ist die Nickelschicht noch inerter im Vergleich zur nicht bevorzugten Ausführungsform ausgestaltbar.

Der Phosphor-Gehalt der erfindungsgemäßen Nickelschicht liegt vorteilhafterweise in einem Bereich von 5 bis 17 Gew.%, und unabhängig davon der Nickel-Gehalt in einem Bereich von 55 bis 90 Gew.%, insbesondere in einem Bereich von 75 bis 90 Gew.%.

Gerade chemisch Nickelbeschichtungen mit dem erfindungsgemäßen Phosphorgehalt (Nickel-Phosphor-Legierung) können vor allem in funktionellen Bereichen verwendet werden. Über den in der Schicht abgeschiedenen Phosphor können die Schichteigenschaften gesteuert werden. Hierbei wird erfindungsgemäß unterschieden zwischen einem

hohen (10 bis 14 Gew.%), mittleren (9 bis 12 Gew.%) und niedrigen (3 bis 7 Gew.%) Phosphorgehalt.

Der Korrosionsschutz der Schicht begründet sich vor allem auf einen hohen Phosphorgehalt und das Abscheiden einer porenfreien Schicht, die auch immer vom Grundwerkstoff und dessen Bearbeitung abhängig ist (beispielsweise polieren, schleifen, drehen, fräsen). Die Vorbearbeitung des Werkstoffes beeinflusst wiederum die Haftfestigkeit der Beschichtung.

Der Verschleißschutz steigt erfindungsgemäß mit abnehmendem Phosphorgehalt und kann vorteilhafterweise durch eine Wärmebehandlung der Schicht bei maximal 400°C und einer Stunde Haltezeit angehoben werden.

Die Schichtdicke der erfindungsgemäßen Nickelschicht beträgt vorteilhafterweise höchstens 100 µm, insbesondere höchstens 20 µm, ganz besonders bevorzugt höchstens 2 µm und davon unabhängig mindestens 6 µm, insbesondere mindestens 10 µm. Trotz der bevorzugten geringen maximalen Schichtdicke kann mit der erfindungsgemäßen Schicht überraschenderweise eine erstaunliche Korrosionsschutzwirkung erzielt werden.

Das Verhältnis von Gold zu Nickel in der Schicht ist vorteilhafterweise um den Faktor in einem Bereich von 0,5 bis 2 größer oder gleich als das Verhältnis von Gold zu Nickel im Bad, bezogen auf Stoffmengen.

Vorteilhafterweise können in der erfindungsgemäßen Nickelschicht auch Partikel, insbesondere Hartstoffpartikel oder Polymerpartikel vorhanden sein. Diese sind vorteilhafterweise aus Fluorpolymeren, ganz besonders bevorzugt aus Tetrafluorpolyethylen (PTFE). Diese Teilchen können vorteilhafterweise in einem Bereich von 1 bis 30 Gew. % vorliegen. Die durchschnittliche Teilchengröße liegt vorteilhafterweise in einem Bereich von 0,01 bis 1 μm .

Das Substrat ist vorteilhafterweise ein leitfähiges Substrat, insbesondere ein metallisches Substrat.

Die Korrosionsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Schicht ist außerordentlich hoch. Die erfindungsgemäße Schicht reagiert bei Kontakt mit Schwefelsäure deutlich weniger und langsamer als eine Nickelschicht. So wurde ein Stahlblech mit einer herkömmlichen chemisch Nickelbeschichtung und ein Stahlblech mit einer erfindungsgemäßen Beschichtung bei Raumtemperatur etwa 1,5 h in 1 molare wässrige Schwefelsäurelösung eingetaucht und anschließend die Flüssigkeit entfernt. Das herkömmlich beschichtete Blech zeigte eine deutliche Schwarzfärbung, während das erfindungsgemäß beschichtete Blech nahezu unverändert blieb.

Die Verschleißbeständigkeit der erfindungsgemäßen Schicht ist sehr gut.

In einer weiteren Ausführungsform wird die der Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe gelöst durch die Verwendung der erfindungsgemäßen

Nickelschicht für eine Anwendung ausgewählt aus der Gruppe der Antifoulingschichten, Beschichtungen von Oberflächen in Kontakt mit Salzwasser, insbesondere Meerwasserentsalzungsanlagen, Gleitschichten, Korrosionsschutzschichten, gut lötbare Schichten für insbesondere Elektronikanwendungen, Maschinen- und Anlagenbau in der chemischen Industrie, Schifffahrtindustrie, Medizintechnik, Messgerätebau, Raumfahrtindustrie, Otto- oder Dieselmotoren, Motorenkomponenten, Elektronikindustrie, insbesondere Finish in der Elektronikindustrie, Verschleißschutzschichten, dekorative Beschichtungen (insbesondere Armaturen und Sanitäranwendungen), Antihafschichten (insbesondere bei Entformungsprozessen) und/oder elektrisch leitfähige Schichten.

Besonders vorteilhaft ist die Verwendung als Antifoulingschicht in Kombination mit einer Einlagerung von Fluorpolymeren in die Schicht, da dann sowohl durch die verminderte Haftung schon prinzipiell ein Algenbewuchs erschwert wird.

Eine weitere besonders bevorzugte Verwendung der erfindungsgemäßen Nickelschicht ist die Verwendung als Antihafschicht für Formen, insbesondere bei der Verarbeitung von Polyurethan (PU), PVC und/oder Elastomeren. Die Beschichtung kann so beispielsweise Einsatz bei sogenannten Powder-Slush Prozessen oder Slush-Prozessen zur Herstellung beispielsweise von sogenannten Slush-Häuten finden. Damit können mit Hilfe der Beschichtung beispielsweise Instrumententafeln aus PVC oder PU hergestellt werden. Durch den Goldgehalt wird nämlich die Oberflächenenergie der Nickelschicht geändert. Gold ist inert und bietet den Polymermaterialien keine Anhaftpunkte. Durch die

erfindungsgemäße Schicht wird die Härte der Nickelschicht mit den Antihafteigenschaften einer Goldschicht kombiniert. Bislang sind für Formen bei der Verarbeitung von PU, PVC oder Elastomeren nur Nickelformen bekannt.

Verchromungen von Gegenständen sind weit verbreitet. Diese weisen häufig Risse auf, so dass das darunter liegende Substrat effektiv vor Korrosion geschützt werden muss. Dies ist besonders erforderlich in der Papierindustrie, insbesondere bei den dort verwendeten Druckwalzen. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Nickelschicht auf geeignetem Substrat ist es möglich, darauf aufgebraachte Chromschichten in ihren Eigenschaften zu verbessern, da die darunter liegenden Substrate vor Korrosion geschützt werden können.

Beispiele:

Laminare Abscheidung

1,75 l eines handelsüblichen Nickel-Phosphor-Elektrolyten (Enigma 1613 von Dr. KampSchulte GmbH & Co KG; empfohlener pH-Wert zwischen 4,2 und 4,8; Nickelgehalt von etwa 5,5 g/l; Reduktorgehalt von etwa 40 g/l) wurden mit 100 ml eines handelsüblichen wässrigen sauren Goldelektrolyten (Auruna 311 der Firma Umicore) vermischt und gerührt. Dann wurde die Temperatur langsam auf 85 °C gebracht und anschließend auf 74 °C erniedrigt. Der pH-Wert wurde bei etwa 4,9 mit 0,5 M Schwefelsäure und 25%iger Ammoniaklösung eingestellt und die Abscheidung begann.

Homogene Abscheidung

Die Abscheidung wurde wie bei der laminaren Abscheidung durchgeführt. Der pH-Wert wurde allerdings bei etwa 4,4 mit 0,5 M Schwefelsäure und 25% Ammoniaklösung eingestellt.

Ergebnisse

In etwa 45 min wurden so etwa 10 µm auf einem vorher in üblicher Weise aktivierten Stahlsubstrat (1mm) eine homogene goldhaltige Nickelbeschichtung abgeschieden. Es resultierte eine chemisch Nickel-Phosphor-Gold-Schicht mit einem Gehalt von etwa 20 Gew.% Gold, 75 Gew.% Nickel und etwa 3 Gew.% Phosphor (vgl. Fig. 1).

Es wurden Messungen in verschiedenen Schichttiefen durchgeführt. Die Ergebnisse sind folgend tabellarisch zusammengefasst (Angaben in Gew.%):

Schichttiefe 0-1 μm

	Au	Ag	Ni	P	Fe	Σ
Muster 1A	15,9	0,0	76,9	7,2	0,0	100,0
Muster 1B	17,2	0,0	77,9	4,5	0,0	99,7
<i>Mittelwert</i>	<i>16,6</i>	<i>0,0</i>	<i>77,4</i>	<i>5,8</i>	<i>0,0</i>	<i>99,8</i>
Muster 2A	17,0	0,0	79,0	4,0	0,0	100,0
Muster 2B	12,7	0,0	83,5	3,8	0,0	100,0
<i>Mittelwert</i>	<i>14,9</i>	<i>0,0</i>	<i>81,2</i>	<i>3,9</i>	<i>0,0</i>	<i>100,0</i>
Muster 3A	17,9	0,0	77,9	4,2	0,0	100,0
Muster 3B	14,6	0,0	81,8	3,6	0,0	100,0
<i>Mittelwert</i>	<i>16,2</i>	<i>0,0</i>	<i>79,9</i>	<i>3,9</i>	<i>0,0</i>	<i>100,0</i>

Schichttiefe 1-5 μm

	Au	Ag	Ni	P	Fe	Σ
Muster 1A	4,5	0,0	87,3	8,1	0,1	100,0
Muster 1B	5,0	0,0	89,5	5,4	0,1	100,0
<i>Mittelwert</i>	<i>4,7</i>	<i>0,0</i>	<i>88,4</i>	<i>6,8</i>	<i>0,1</i>	<i>100,0</i>

Muster 2A	13,2	0,0	82,5	4,3	0,0	100,0
Muster 2B	8,6	0,0	87,4	4,0	0,0	100,0
<i>Mittelwert</i>	<i>10,9</i>	<i>0,0</i>	<i>85,0</i>	<i>4,1</i>	<i>0,0</i>	<i>100,0</i>

Muster 3A	9,7	0,0	85,2	5,1	0,0	100,0
Muster 3B	14,6	0,0	81,7	3,6	0,0	100,0
<i>Mittelwert</i>	<i>12,2</i>	<i>0,0</i>	<i>83,4</i>	<i>4,4</i>	<i>0,0</i>	<i>100,0</i>

Es wurde darüber hinaus ein Stahlblech mit einer herkömmlichen chemisch Nickelbeschichtung und ein Stahlblech mit einer erfindungsgemäßen Beschichtung bei Raumtemperatur etwa 1,5 h in 1 molare wässrige Schwefelsäurelösung eingetaucht und anschließend die Flüssigkeit entfernt. Das herkömmlich beschichtete Blech zeigte eine deutliche Schwarzfärbung, während das erfindungsgemäß beschichtete Blech nahezu unverändert blieb.

Vergleichsbeispiel

Auf ein Stahlblech wurde analog den Ausführungsbeispielen eine herkömmliche 10 µm dicken Nickel-Phosphor-Schicht ohne Zusatz von Goldelektrolyt aufgetragen und wurde 16 h einer 0,5M Schwefelsäure ausgesetzt. Die Schicht wurde zerstört (Blasenbildung, Korrosion des Stahls).

Figurenbeschreibung

Fig. 1 zeigt die Elementverteilung abhängig von der Schichtdicke (gemessen mittels Glimmentladungsspektroskopie (GDOS) Analyse) bei einer homogenen Abscheidung einer goldhaltigen Schicht.

Fig. 2 zeigt die erfindungsgemäße Nickelschicht mit laminarem Aufbau. Deutlich zu erkennen ist die etwa 80 nm dicke Goldzwischen-schicht, die von Nickelzwischen-schichten eingerahmt wird.

Fig. 3 zeigt die erfindungsgemäße Nickelschicht mit laminarem Aufbau im lichtmikroskopisch aufgenommenen Querschliff. Deutlich zu erkennen sind die von den Nickelzwischen-schichten deutlich unterscheidbaren Goldzwischen-schichten.

Patentansprüche

1. Chemisches Nickelbad für die stromlose Abscheidung von Nickel, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Goldgehalt in einem Bereich von 0,01 bis 0,5 g/l, einen Gehalt an Nickel in einem Bereich von 0,5 bis 50 g/l und einen Gehalt an Reduktionsmittel in einem Bereich von 5 bis 150 g/l aufweist.
2. Nickelbad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Goldgehalt in einem Bereich von 0,05 bis 0,15 g/l liegt.
3. Nickelbad gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Goldionen als Gegenionen Anionen schwacher Säuren aufweisen, insbesondere die Gegenionen ausgewählt sind aus der Gruppe Sulfite, Sulfonate, Cyanide, oder Phosphonate.
4. Verfahren zur stromlosen Herstellung einer goldhaltigen chemisch Nickel Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Nickelbad gemäß Anspruch 1 einsetzt, und man
 - a) entweder während der Beschichtung einen pH-Wert von höchstens 4,7 einstellt und so eine homogene Verteilung von Gold in der resultierenden Beschichtung erhält, oder
 - b) während der Beschichtung einen pH-Wert von mehr als 4,7 einstellt und so eine laminare Abscheidung von Gold und Nickel erhält, so dass abwechselnde Schichten von Gold und Nickel entstehen,

und man während der Beschichtung das Nickelbad auf einer Temperatur in einem Bereich von 50 bis 80°C hält.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man in Variante a) den pH-Wert in einem Bereich von 4,0 bis 4,65 einstellt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man in Variante b) den pH-Wert in einem Bereich von 4,75 bis 5,5 einstellt.
7. Chemisch-Nickelschicht enthaltend mindestens 1 Gew.% Gold.
8. Chemisch-Nickelschicht gemäß Anspruch 7 erhalten nach dem Verfahren gemäß Anspruch 4.
9. Chemisch-Nickelschicht gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Nickelschicht abwechselnd mindestens eine Goldzwischen­schicht und mindestens zwei Nickelzwischen­schichten aufweist, wobei mindestens eine Goldzwischen­schicht an beiden Grenzflächen der Zwischen­schicht an Nickelzwischen­schichten angrenzt.
10. Chemisch-Nickelschicht gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Nickelzwischen­schichten eine Schichtdicke in einem Bereich von 1 bis 20 µm aufweisen.

11. Chemisch-Nickelschicht gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Goldzwischen­schicht eine Schichtdicke in einem Bereich von 0,01 bis 1 µm aufweist.

12. Verwendung der Nickelschicht gemäß Anspruch 7 für eine Anwendung ausgewählt aus der Gruppe der Antifoulingsschichten, Beschichtungen von Oberflächen in Kontakt mit Salzwasser, insbesondere Meerwasserentsalzungsanlagen, Gleitschichten, Korrosionsschutzschichten, gut lötbare Schichten für insbesondere Elektronikanwendungen, Maschinen- und Anlagenbau in der chemischen Industrie, Schifffahrtindustrie, Medizintechnik, Messgerätebau, Raumfahrtindustrie, Otto- oder Dieselmotoren, Motorenkomponenten, Elektronikindustrie, insbesondere Finish in der Elektronikindustrie, Verschleißschutzschichten, dekorative Beschichtungen, insbesondere Armaturen und Sanitäranwendungen, Antihafschichten, insbesondere bei Entformungsprozessen, und/oder elektrisch leitfähige Schichten.

Figuren

Tiefenprofil - Muster 2A

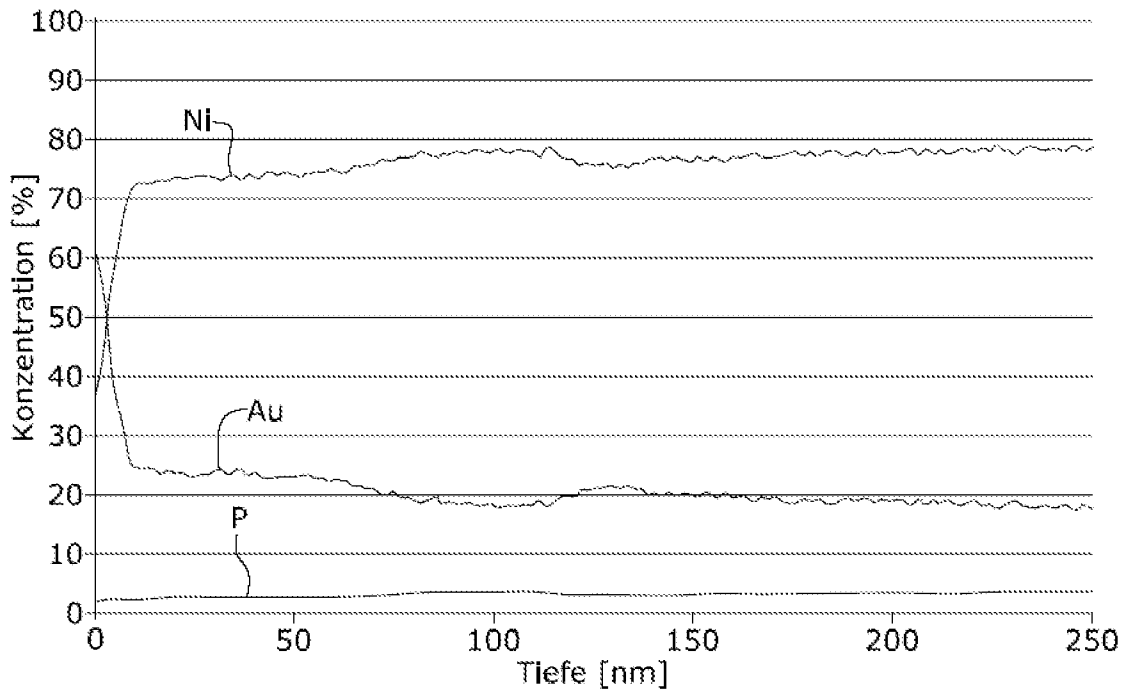


Fig. 1

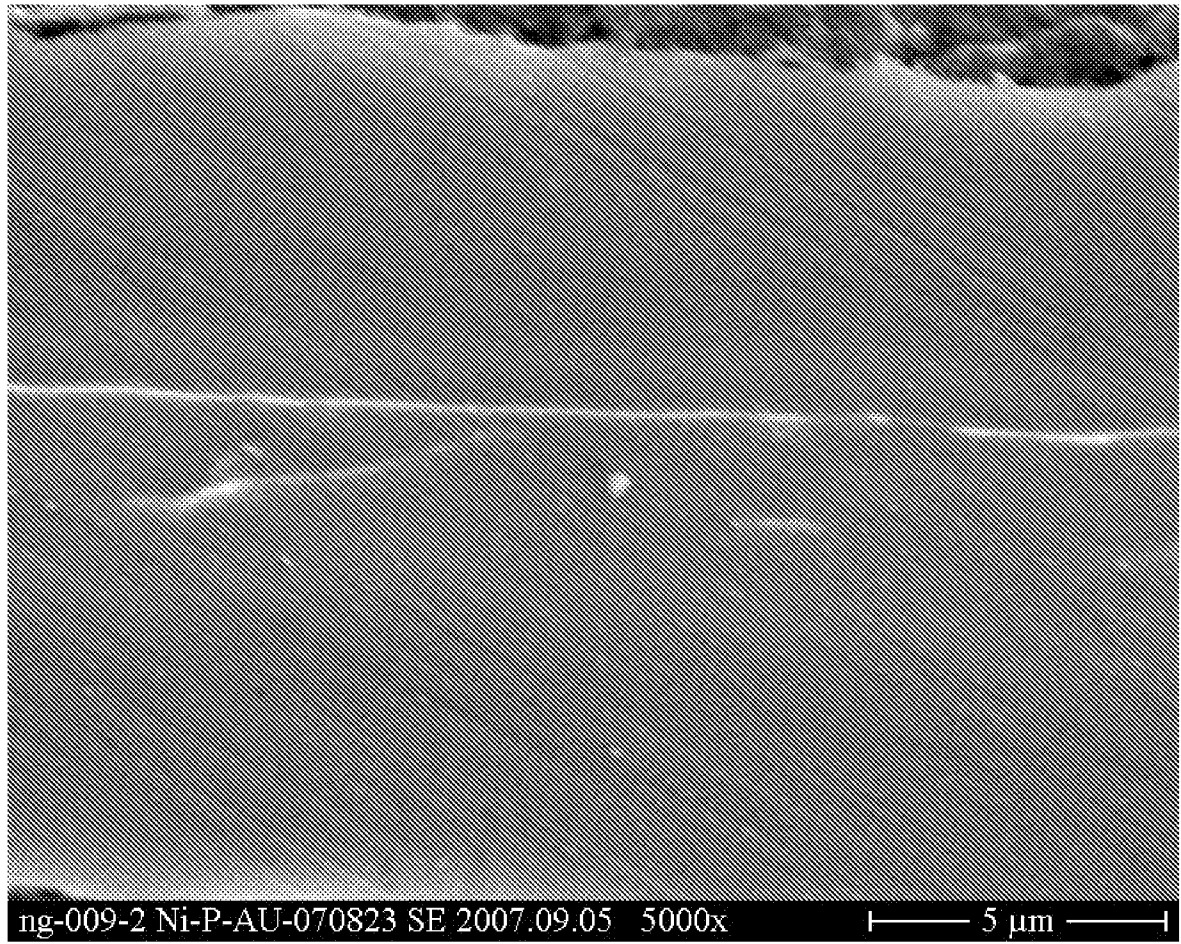


Fig. 2

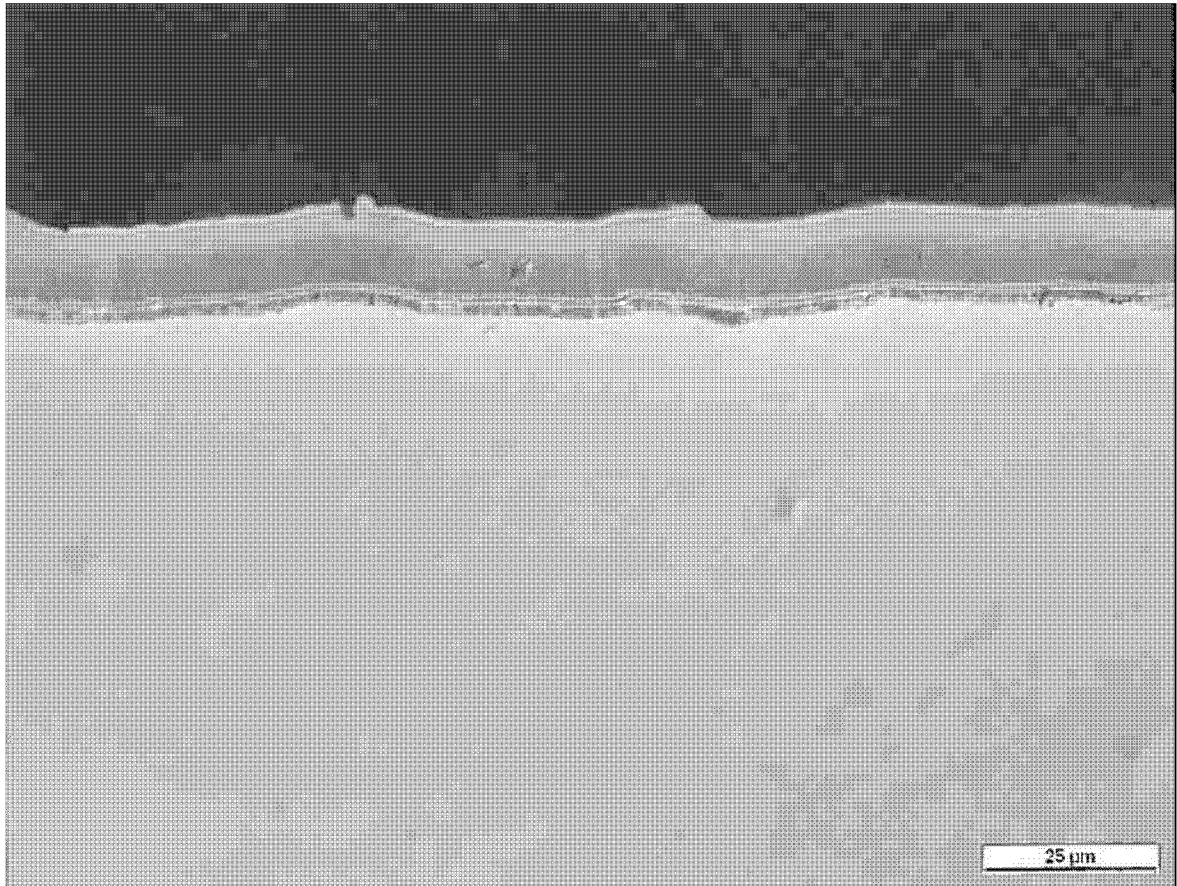


Fig. 3