



(19)

österreichisches
patentamt

(10)

AT 413 097 B 2005-11-15

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 1106/2004 (51) Int. Cl.⁷: C06C 5/06
(22) Anmeldetag: 2004-06-29 C25D 13/18, F42B 3/12
(42) Beginn der Patentdauer: 2005-04-15
(45) Ausgabetag: 2005-11-15

(56) Entgegenhaltungen:
WO 02/079713A1
WO 98/34081A2 EP 1235047A2
GB 936172A

(73) Patentinhaber:
HIRTENBERGER AUTOMOTIVE
SAFETY GMBH
A-2552 HIRTENBERG,
NIEDERÖSTERREICH (AT).

(54) BESCHICHTUNG, INSbesondere FÜR DIE ZÜNDBRÜCKE EINES ZÜNDERS

(57) Bei einer Beschichtung für die Zündbrücke eines Zünders für pyrotechnische Ladungen sind in eine Nickelschicht Zirkonium-Teilchen eingelagert, wobei das Verhältnis der Dicke der Nickelschicht zum Durchmesser der Zirkonium-Teilchen höchstens 1:2, vorzugsweise höchstens 1:4, insbesondere höchstens 1:8 beträgt. Der Anteil an Zirkonium ist dadurch sehr hoch, z.B. 10-60 Masse %. Solche Beschichtungen können aus einem elektrolytischen Bad abgeschieden werden, und zwar im Pulsverfahren, insbesondere im Umkehrpulsverfahren.

AT 413 097 B 2005-11-15

DVR 0078018

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Beschichtung, insbesondere für die Zündbrücke eines Zünders für pyrotechnische Ladungen, die eine Nickelschicht mit eingelagerten Zirkonium-Teilchen aufweist. Sie betrifft weiters ein Verfahren zur Herstellung dieser Beschichtung, bei dem die Schicht aus einem elektrolytischen Bad abgeschieden wird.

5 Normalerweise wird in elektrischen Anzündern ein pyrotechnischer Satz mittels einer elektrischen Glühbrücke durch Stromdurchgang gezündet. Eine Verstärkung der Energie ist notwendig, wenn die verfügbare Energie für den Zündvorgang zu klein ist oder ein Abstand zwischen Glühbrücke und Pyrotechnik überwunden werden muss. Energieverstärkende Glühbrücken (so 10 genannte aktive Glühbrücken) sind bereits bekannt, siehe z.B. die EP 609605 A1. Die galvanische Beschichtung mit Ni/Zr ist in der EP 1235047 A2 erwähnt.

15 Es ist bereits bekannt, bei der elektrolytischen Abscheidung Teilchen einzubauen, die an sich nicht elektrolytisch abgeschieden werden können. Es kann zum Beispiel auf die GB 936172 hingewiesen werden, wo eine Nickelschicht beschrieben ist, in die Zirkoniumoxid-Teilchen 20 eingelagert sind.

Bei all diesen bekannten Verfahren ist die Dicke der elektrolytisch abgeschiedenen Schicht 25 ganz wesentlich höher als der Durchmesser der eingelagerten Teilchen. Das Verhältnis ist zumindest 10:1, meist noch ganz wesentlich höher. Der Sinn der eingelagerten Teilchen besteht darin, die Qualität der Beschichtung zu verbessern, sei es in optischer Hinsicht, sei es in 30 mechanischer Hinsicht.

Bei einer Beschichtung für die Zündbrücke eines Zünders für pyrotechnische Ladungen dient 25 das Zirkonium als Zündverstärker, und es ist hier ein möglichst hoher Anteil an Zirkonium erwünscht. Es ist aber bisher kein Verfahren bekannt, mit dem der Anteil der eingelagerten Teilchen entsprechend stark gesteigert werden könnte.

30 Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Beschichtung bzw. ein Herstellungsverfahren für diese Beschichtung zu schaffen, bei der der Anteil an Zirkonium wesentlich höher ist als gemäß dem Stand der Technik.

35 Diese Aufgabe wird durch eine Beschichtung der eingangs genannten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass das Verhältnis der Dicke der Nickelschicht zum Durchmesser der Zirkonium-Teilchen höchstens 1:2, vorzugsweise höchstens 1:4, insbesondere höchstens 1:8 beträgt.

40 Gemäß der vorliegenden Erfindung ist die Nickelschicht also wesentlich dünner als der Durchmesser der Zirkonium-Teilchen, es handelt sich also mehr um eine Art dünne "Klebschicht", aus der die Zirkonium-Teilchen mehr als die Hälfte herausstehen. Die herausragenden Zirkonium-Teilchen gewährleisten einen guten Kontakt zum pyrotechnischen Satz.

45 Vorzugsweise ist die Nickelschicht maximal 500 nm, vorzugsweise maximal 300 nm dick, der Durchmesser der Zirkonium-Teilchen kann 0,5-5 µm betragen.

50 Auf diese Weise lässt sich ein Anteil der Zirkonium-Teilchen an der gesamten Schicht von 10-60 Masse-% erreichen. (Mit dem Begriff "gesamte Schicht" ist die Nickelschicht samt den eingelagerten Zirkonium-Teilchen gemeint.)

55 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass derartige Schichten aus einem elektrolytischen Bad abgeschieden werden können, wenn man die Abscheidung im Pulsverfahren, insbesondere im Umkehrpulsverfahren, vornimmt. Mit "Pulsverfahren" ist gemeint, dass der Strom nicht - wie bei der elektrolytischen Abscheidung sonst üblich - kontinuierlich fließt, sondern eben nur pulsweise, das heißt zwischen den Pulsen gibt es Pausen, in denen kein Strom fließt. Mit "Umkehrpulsverfahren" ist gemeint, dass bei einigen der Pulse der Strom in die umgekehrte Richtung fließt. Es können z.B. 3 bis 8 Pulse und danach 1 bis 2 Umkehrpulse aufein-

ander folgen, wonach wieder 3 bis 8 Pulse kommen usw.

Es ist günstig, wenn die mittlere Stromdichte der Pulse $100\text{-}1200 \text{ A/m}^2$, vorzugsweise $400\text{-}450 \text{ A/m}^2$ beträgt. Unter "mittlerer Stromdichte" versteht man den über die Zeit gemittelten Wert der Stromdichte während der Pulse und der darauf folgenden Pausen.

Vorzugsweise beträgt das Verhältnis der mittleren Stromdichte der Umkehrpulse zur mittleren Stromdichte der Pulse 1:1 bis 5:1. Die Umkehrpulse haben also eine höhere mittlere Stromdichte. Sie müssen dann natürlich entsprechend seltener und/oder kürzer sein, damit sie die Strompulse nicht zur Gänze wirkungslos machen.

Es ist günstig, wenn das Puls-Pausenverhältnis 10:1 bis 1:5, vorzugsweise 1,2:1 bis 0,8:1 beträgt und wenn die Pulsdauer 0,1-1000 ms, vorzugsweise 10-20 ms beträgt. Die Umkehrpulsdauer kann dann 0,1-100 ms betragen.

Es ist zweckmäßig, wenn der Gesamtstromfluss der Umkehrpulse 0-25 %, vorzugsweise 8-12 %, des Gesamtstromflusses der Pulse beträgt. Auf diese Weise wird nur relativ wenig der abgeschiedenen Nickelschicht wieder gelöst und dennoch eine sehr große Menge an Zirkonium-Teilchen eingelagert.

Schließlich ist es günstig, wenn das elektrolytische Bad sowohl mechanisch bewegt wird als auch durch Ultraschall. Durch diese Kombination wird eine Agglomeration der Zirkoniumteilchen wirksam verhindert und somit die Homogenität der Beschichtung verbessert.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen näher erläutert.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kommt ein galvanisches Nickelbad mit suspendierten Zirkoniumpartikeln und ggf. Thaliumsalzen als gelöstem Zusatz zum Einsatz. Ein geeignetes elektrolytisches Bad kann enthalten:

NiSO_4 : 300 g/l
 NiCl : mindestens 10 g/l bis Löslichkeitsgrenze, vorzugsweise 40 g/l
Borsäure: 40 g/l
Zirkonium-Teilchen: 1-40 Masse-%
ggf. Thalium-Ionen (Thaliumchlorid oder -sulfat): 0-200 g/l

Die Borsäure stabilisiert Bad, wirkt als Puffer. Es können aber auch andere Puffer verwendet werden.

Der pH-Wert soll 1-5 betragen, vorzugsweise 2-3 (wird durch einen Puffer, z.B. auf Borsäurebasis, eingestellt).

Der pH-Wert beeinflusst die Oberflächenladung und damit den Einbau; außerhalb des Optimums wird sehr wenig eingebracht.

Anstatt Nickelsulfat und Nickelchlorid (Watts Nickelbad) kann auch Nickelchlorid allein oder Nickelsulfamat mit Nickelchlorid eingesetzt werden, wie in den Beispielen noch gezeigt wird.

Es kann eine Ni-Anode verwendet werden, die sich während der elektrolytischen Abscheidung auflöst (z.B. Nickel-Pellets in einem Titankorb). Alternativ können inerte Elektroden wie Platinfoile, netzförmig oder planar, eingesetzt werden.

Der Elektrodenabstand ist weniger kritisch, er kann 0,5 cm bis 20 cm betragen, und er hängt natürlich von der Größe der Elektroden ab.

Folgende Versuche wurden durchgeführt:

Beispiel 1:

5 *Elektrolyt: Watts Nickelbad*

	Inhaltsstoff	Menge (Gramm pro Liter)
10	Nickelsulfat	300
15	Nickelchlorid (*6H ₂ O)	40
	Borsäure	40
15	Zirkoniumpartikel (2µm)	100

Abscheideparameter:

	Parameter	Wert
20	Temperatur	40°C
25	Rührgeschwindigkeit	600rpm
30	pH	3,5
35	Elektrodenabstand	2, 5 cm
	Mittlere Stromdichte	218 A/m ²
35	Lastenzyklus	33,3%
	Pulsfrequenz	33Hz

35 Resultate:

	Parameter	Wert
40	Gehalt Zirkoniumpartikel in der Schicht	20,9 Masse-%

Beispiel 2:

45 *Elektrolyt: Watts Nickelbad*

	Inhaltsstoff	Menge (Gramm pro Liter)
50	Nickelsulfat	300
	Nickelchlorid (*6H ₂ O)	40
55	Borsäure	40

Inhaltsstoff	Menge (Gramm pro Liter)
Zirkoniumpartikel (2µm)	250

5

Abscheideparameter:

Parameter	Wert
Temperatur	30°C
Rührgeschwindigkeit	650rpm
pH	3,5
Elektrodenabstand	3cm
Mittlere Stromdichte	327 A/m ²
Lastenzyklus	50%
Pulsfrequenz	50Hz

25 *Resultate:*

Parameter	Wert
Gehalt Zirkoniumpartikel in der Schicht	21,9 Masse-%

30 Beispiel 3:

35 *Elektrolyt: Watts Nickelbad*

Inhaltsstoff	Menge (Gramm pro Liter)
Nickelsulfat	300
Nickelchlorid (*6H ₂ O)	40
Borsäure	40
Tl ₂ SO ₄	50
Zirkoniumpartikel (2µm)	250

40 45 Beispiel 3:

Abscheideparameter:

Parameter	Wert
Temperatur	38°C

50 55

Parameter	Wert
Rührgeschwindigkeit	800rpm
pH	2,3
Elektrodenabstand	3 cm
Mittlere Stromdichte	437 A/m ²
Lastenzyklus	50%
Pulsfrequenz	50Hz

15

Resultate:

Parameter	Wert
Gehalt Zirkoniumpartikel in der Schicht	19,5 Masse-%

25

Beispiel 4:

25

Elektrolyt: Chloridisches Nickelbad

30

Inhaltsstoff	Menge (Gramm pro Liter)
Nickelchlorid (*6H ₂ O)	250
Borsäure	33
Zirkoniumpartikel (2µm)	100

35

Abscheideparameter:

40

45

50

Parameter	Wert
Temperatur	50°C
Rührgeschwindigkeit	800rpm
pH	2,9
Elektrodenabstand	3 cm
Mittlere Stromdichte	100 A/m ²
Lastenzyklus	50%
Pulsfrequenz	25Hz

55

Resultate:

Parameter	Wert
Gehalt Zirkoniumpartikel in der Schicht	11,9 Masse-%

Beispiel 5:10 **Elektrolyt: Nickelsulfamatbad**

Inhaltsstoff	Menge (Gramm pro Liter)
Nickelsulfamat (*4H ₂ O)	350
Nickelchlorid (*6H ₂ O)	10
Borsäure	40
Zirkoniumpartikel (2µm)	100

Abscheideparameter:

Parameter	Wert
Temperatur	40°C
Rührgeschwindigkeit	800rpm
pH	2,2
Elektrodenabstand	3 cm
Mittlere Stromdichte	50 A/m ²
Lastenzyklus	50%
Pulsfrequenz	25Hz

Resultate:

Parameter	Wert
Gehalt Zirkoniumpartikel in der Schicht	23,6 Masse-%

Beispiel 6:50 **Elektrolyt: Watts Nickelbad**

Inhaltsstoff	Menge (Gramm pro Liter)
Nickelsulfat	300

<i>Inhaltsstoff</i>	<i>Menge (Gramm pro Liter)</i>
Nickelchlorid (*6H ₂ O)	40
Borsäure	40
Zirkoniumpartikel (2µm)	250

10 *Abscheideparameter:*

<i>Parameter</i>	<i>Wert</i>
Temperatur	30°C
Rührgeschwindigkeit	800 rpm
pH	3,5
Elektrodenabstand	3 cm
Mittlere Stromdichte	327 A/m ²
Lastenzyklus	50%
Pulsfrequenz	50 Hz
Anodische Stromdichte	1200 A/m ²
Anodische Pulszeit	2 ms
Anzahl Pulse:Umkehrpulse	8:1

35 *Resultate:*

<i>Parameter</i>	<i>Wert</i>
Gehalt Zirkoniumpartikel in der Schicht	20,5 Masse-%

40 **Patentansprüche:**

- 45 Beschichtung, insbesondere für die Zündbrücke eines Zünders für pyrotechnische Ladungen, die eine Nickelschicht mit eingelagerten Zirkonium-Teilchen aufweist, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Verhältnis der Dicke der Nickelschicht zum Durchmesser der Zirkonium-Teilchen höchstens 1:2, vorzugsweise höchstens 1:4, insbesondere höchstens 1:8 beträgt.
- 50 Beschichtung nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Nickelschicht maximal 500 nm, vorzugsweise maximal 300 nm dick ist.
- 55 Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Durchmesser der Zirkonium-Teilchen 0,5-5 µm beträgt.

4. Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Anteil der Zirkonium-Teilchen an der gesamten Schicht 10-60 Masse-% beträgt.
5. Verfahren zur Herstellung der Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die Schicht aus einem elektrolytischen Bad abgeschieden wird, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Abscheidung im Pulsverfahren, insbesondere im Umkehrpulsverfahren, vorgenommen wird.
10. 6. Verfahren nach Anspruch 5, *dadurch gekennzeichnet*, dass 3 bis 8 Pulse und danach 1 bis 2 Umkehrpulse aufeinander folgen.
15. 7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, *dadurch gekennzeichnet*, dass die mittlere Stromdichte der Pulse 100-1200 A/m², vorzugsweise 400-450 A/m², beträgt.
20. 8. Verfahren nach Anspruch 7, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Verhältnis der mittleren Stromdichte der Umkehrpulse zur mittleren Stromdichte der Pulse 1:1 bis 5:1 beträgt.
25. 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Puls-Pausenverhältnis 10:1 bis 1:5, vorzugsweise 1,2:1 bis 0,8:1 beträgt.
30. 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Pulsdauer 0,1-1000 ms, vorzugsweise 10-20 ms beträgt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Umkehrpulsdauer 0,1-100 ms beträgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 11, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Gesamtstromfluss der Umkehrpulse 0-25 %, vorzugsweise 8-12 %, des Gesamtstromflusses der Pulse beträgt.
35. 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 12, *dadurch gekennzeichnet*, dass das elektrolytische Bad sowohl mechanisch bewegt wird als auch durch Ultraschall.

35 **Keine Zeichnung**

40

45

50