(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 155 611**
A2

(12) # EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **85102717.7**

(22) Anmeldetag: **09.03.85**

(51) Int. Cl.⁴: **C 25 D 5/38**
C 25 D 5/10

(30) Priorität: **21.03.84 DE 3410243**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.09.85 Patentblatt 85/39

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **Deutsche Lufthansa AG**
Von-Gablenz-Strasse 2-6
D-5000 Köln 21(DE)

(72) Erfinder: **Mix, Holger**
Eichelhäherkamp 104
D-2000 Hamburg 65(DE)

(74) Vertreter: **Werner, Hans-Karsten, Dr. et al,**
Deichmannhaus am Hauptbahnhof
D-5000 Köln 1(DE)

(54) **Verfahren zur elektrochemischen und chemischen Beschichtung von Niob.**

(57) Niob wird elektrochemisch und chemisch beschichtet, indem die Werkstücke mit Aluminiumoxid bestrahlt, mit einem alkalischen Cyanidbad behandelt, galvanisch mit einem sauren Nickelchloridbad vorvernickelt, nochmals mit einem alkalischen Cyanidbad behandelt und danach in an sich bekannter Weise elektrochemisch oder chemisch mit dem gewünschten Metall beschichtet werden. Die Eigenschaften der Beschichtungen genügen insbesondere den Anforderungen an supraleitende Werkstücke.

EP 0 155 611 A2

Verfahren zur elektrochemischen und chemischen Beschichtung von Niob

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur elektrochemischen und chemischen Beschichtung von Niob. Insbesondere dient das Verfahren zur Beschichtung mit Silber, Kupfer, Nickel oder Chrom.

Niob gehört neben Molybdän, Tantal, Wolfram zu den Metallen, die auch bei hohen Temperaturen eine hohe Festigkeit behalten. Der Einsatz von Niob ist jedoch in der Praxis bisher vor allem daran gescheitert, daß es nicht gelungen ist, die Oberfläche ausreichend gegen Oxidationsvorgänge zu schützen, zumal die gebildeten Oxide an der Oberfläche keinen Schutz gegen weitere schnelle Oxidation bieten. Man hat daher zwar viel an dem Oxidationsschutz der hochschmelzenden Metalle gearbeitet, jedoch wurden bisher nur Teilerfolge auf eng begrenzten Anwendungsgebieten erzielt. Als relativ brauchbar hat sich die galvanische Vernickelung erwiesen, bei der mit Natriumhydroxidlösung gereinigt, mit einer Salpeter-Flußsäuremischung 1:1 gebeizt, mit einem sauren Nickelchloridbad vorvernickelt und danach ein dicker Nickelüberzug aus einem schwefelsauren Nickelsulfatbad abgeschieden wird; vgl. Dettner/Elze, Handbuch der Galvanotechnik, Raumfahrtindustrie 1964 S. 1007 bis 1010. Der Oxidationsschutz von Turbinenschaufeln aus Niob ist wegen des Oxidationsschutzproblems trotz jahrezehntelanger Forschungsarbeit bisher nicht gelungen, obwohl Niederdruck-Plasmaspritzen bereits einen wesentlichen Fortschritt gebracht hat; vgl. Kuno Kirner, Robert Bosch GmbH, Abdruck der Vorträge des Surtec-Kongresses 1981, Abschnitt "Oxidationsschutz der Turbinenschaufeln". Schließlich ist aus dem Reactor

Handbook, Vol 1, Materials Interscience Publishers Inc. New York 1960, S. 628 bekannt, daß Niob elektrolytisch mit Eisen bzw. Nickel überzogen werden kann, wobei jedoch ausdrücklich vermerkt wird, daß die Nickelschicht nicht so gut haftet wie die Eisenschicht.

Ein weiteres Einsatzgebiet für Niob sind ultraleitende Resonatoren, da Niob schon bei relativ hohen Temperaturen ultraleitend wird. Auch bei dieser Verwendung stört jedoch die leichte Oxidierbarkeit, zumal die Oxidschicht eine geringere Wärmeleitfähigkeit hat und daher die rasche Ableitung von Wärme an das Kühlmittel verhindert. Es erscheint daher notwendig, die Oberfläche auch für dieses Einsatzgebiet so zu beschichten, das die Oxidation verhindert und eine gute Wärmeleitfähigkeit gewährleistet ist. Derartige Schichten müssen ihre guten Eigenschaften bezüglich Schutz, Haftung und Haltbarkeit in einem breiten Temperaturspektrum behalten, nämlich von -170°C bis +730°C. Der obere Temperaturbereich ist erforderlich, um die Werkstücke aus Niob mit anderen Werkstücken zumindest verlöten zu können. Die Nacharbeitung der in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Galvanisierung von Niob führten in keinem Fall zu stabilen und zusammenhängenden Beschichtungen, die obendrein den Temperaturbelastungen gewachsen waren. Auch Plasmabeschichtungen führten zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen, da die Haftung zwischen Niob und der Plasmaschicht nicht ausreichend war.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur elektrochemischen und chemischen Beschichtung von Niob zu entwickeln, bei welchem Überzüge entstehen die fest haften, die Oxidation des Niobs unterbinden, eine gute Wärmeleitfähigkeit gewährleisten und

dabei auch Temperaturbelastungen von -170°C bis +730°C standhalten.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, die bereits den Eindruck erweckt hatten, daß das Problem nicht lösbar sei, wurde jetzt überraschenderweise gefunden, daß die Aufgabe dadurch gelöst werden kann, daß die Werkstücke aus Niob mit

a) Alluminiumoxid gestrahlt,
b) mit einem alkalischen Cyanidbad behandelt,
c) galvanisch mit einem sauren Nickelchloridbad vorvernickelt,
d) nochmals mit einem alkalischen Cyanidbad behandelt und danach
e) in an sich bekannter Weise elektrochemisch oder chemisch mit dem gewünschten Metall beschichtet werden.

Vorzugsweise wird jeweils zwischen den Schritten b), c), d) und e) mit Wasser gespült, zumal dadurch die Freisetzung von Blausäure verhindert und die Lebensdauer der einzelnen Bäder erheblich verlängert wird.

Für ultraleitende Resonatoren aus Niob hat sich insbesondere eine relativ dicke Beschichtung mit Silber bis zu 400 µm bewährt. Diese wird dadurch aufgetragen, daß in der Stufe e) zunächst galvanisch vorversilbert und danach galvanisch nachversilbert wird.

Es wurde weiterhin gefunden, daß die entsprechend den Stufen a) bis d) vorbehandelten Werkstücke aus Niob nicht nur versilbert sondern in hervorragender Weise auch elektrochemisch oder chemisch verkupfert, vernickelt oder verchromt werden können. Prinzipiell ist es somit möglich, auf der dünnen Nickelschicht gemäß

Stufen a) bis d) in an sich bekannter Weise alle übrigen auf Nickel haftenden Metallschichten elektrochemisch oder chemisch aufzubauen. Hiermit eröffnet sich die Möglichkeit Niob für die verschiedensten Zwecke zu beschichten und technisch einzusetzen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in der ersten Stufe a) mit Aluminiumoxid gestrahlt. Als Aluminiumoxid hat sich die Korngröße 36 bis 230# bewährt. Dieser Schritt scheint absolut notwendig zu sein, da Schichten ungestrahlter Werkstücke aus Niob nicht die notwendige Haftfestigkeit aufweisen.

Auch die Behandlung mit einem alkalischen Cyanidbad der Stufe b) scheint unabdinglich zu sein, da Werkstücke aus Niob ohne diesen Zwischenschritt bei der sauren Vorvernickelung ebenfalls keine ausreichend haftenden Schichten aufweisen. Typische alkalische Cyanidbäder weisen 7,5 bis 15 g/l NaOH und 30 bis 37 g/l NaCN auf.

Die galvanische Vorvernickelung mit einem sauren Nickelchloridbad erfolgt in an sich bekannter Weise. Derartige Bäder enthalten im allgemeinen mindestens 50 g/l Nickel, 33 bis 51 g/l HCl und arbeiten bei Raumtemperatur. Die Vorvernickelung erfolgt bei Spannungen von 4 bis 6 Volt und Stromdichten von 3,8 bis 8 A/dm^2.

Nach dem Vorvernickeln wird in der Stufe d) nochmals mit einem alkalischen Cyandibad behandelt und erst danach in an sich bekannter Weise die weitere Schicht elektrochemisch oder chemisch aufgebaut.

Für den Aufbau einer Silberschicht wird vorzugsweise vorversilbert mit einem Silberbad von 1,5 bis 3 g/l Silber und ca. 70 g/l Kaliumcyanid. Es wird bei Raum-

temperatur und einer Spannung von 3 bis 4 Volt gearbeitet. Auf die so erhaltene Schicht läßt sich eine dicke Silberschicht bis zu 400 µm aufbringen, beispielsweise aus einem Silberbad, welches 37 bis 70 g/l Silber, 60 bis 90 g/l Kaliumcyanid 4 bis 15 g/l KOH sowie 30 g/l K_2CO_3 enthält. Es wird bei Raumtemperatur in Stromdichten von 1 bis 2 A/dm² gearbeitet.

Anstelle der Versilberung kann auch eine dickere Nickelschicht galvanisch aufgetragen werden. Ein typisches derartiges Nickelsulfamatbad enthält 75 bis 90 g/l Nickel, 8 bis 25 g/l Nickelchlorid, 37 bis 40 g/l Borsäure. Der pH-Wert sollte bei ca. 4,3 liegen. Es wird bei 50°C, einer Spannung von 2 bis 4 Volt und Stromdichten von 2,5 bis 7,5 A/dm² gearbeitet.

Ein geeignetes Kupferbad enthält 14 bis 30 g/l Kupfer, 4 bis 11 g/l NaOH, 8 bis 22 g/l NaCN. Es wird bei ca. 50°C und Stromdichten von 1 bis 3 A/dm² gearbeitet.

Zur Verchromung eignet sich ein Bad welches 245 bis 255 g/l CrO_3, 0,8 bis 1,2 g/l H_2SO_4, 3 bis 10 g/l Cr_2O_3 enthält. Ein derartiges Bad darf maximal 5 g/l Eisen enthalten. Es wird bei Temperaturen von 55 bis 60°C gearbeitet mit Spannungen von 3,5 bis 6 Volt und Stromdichten von 25 bis 30 A/dm².

Anstelle der galvanischen oder elektrochemischen Beschichtung kann auch chemisch beschichtet werden, beispielsweise ist hierfür ein chemisches Nickelbad geeignet, welches 4,5 g/l Nickel, 25 g/l $NaH_2PO_2 \cdot 2H_2O$ enthält. Dieses Bad wird bei einem pH-Wert von ca. 4,5 bei mindestens 95°C eingesetzt.

Die Schichtdicken der elektrochemisch oder chemisch

aufgetragenen Metalle lagen stets im Bereich zwischen 20 und 30 µm, was für die meisten Verwendungszwecke ausreicht. Prinzipiell ist es jedoch auch möglich, diese Schichtdicken zu erhöhen, sofern dies aus technischen Gründen erforderlich erscheint.

Die Untersuchungen der erfindungsgemäß hergestellten Proben haben in allen Fällen gezeigt, daß die erfindungsgemäß hergestellten Werkstücke allen Anforderungen bezüglich Oxidationsschutz, Wärmeleitfähigkeit, Temperaturbeständigkeit und Haftfähigkeit genügen und sich diesbezüglich in erheblichem Umfang von Werkstücken unterscheiden, die nach Verfahren des Standes der Technik behandelt wurden.

In den nachfolgenden Beispielen ist das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert.

Beispiel 1

Glatte und gebogene Werkstücke aus Niob wurden mit Aluminiumoxid 36# gestrahlt und danach 5 Minuten in ein alkalisches Cyanidbad getaucht. Das Cyanidbad enthielt 11 g/l NaOH und 35 g/l NaCN. Versuche mit Cyanidbädern im Bereich von 7,5 bis 15 g/l NaOH und 30 bis 37 g/l NaCN führten zu gleich guten Ergebnissen. Die Werkstücke wurden mit Wasser gespült und dann in einem sauren Nickelchloridbad vorvernickelt. Das Bad enthielt mindestens 50 g/l Nickel und 42 g/l HCl. Bäder mit mehr Nickel und einem HCl-Gehalt von 33 bis 51 g/l lieferten gleich gute Ergebnisse. Vorvernickelt wurde bei 30°C, 4 bis 6 Volt Spannung und 3,8 bis 8 A/dm² Stromdichte. Die Werkstücke wurden mit Wasser gewaschen und erneut mit dem alkalischen Cyanidbad behandelt.

Anschließend wurde vorversilbert mit einem Bad enthaltend 1,5 g/l Ag und 70 g/l KCN. Es wurde bei Raumtemperatur und einer Spannung von 3 bis 4 Volt gearbeitet. Die Werkstücke wurden unmittelbar danach weiterversilbert in einem Bad enthaltend 70 g/l Ag, 85 g/l KCN, 5 g/l KOH und 30 g/l K_2CO_3. Es wurde bei Raumtemperatur und einer Stromdichte von 1 bis 2 A/dm² gearbeitet und dabei Schichtdicken bis zu 400 µm erzielt. Versuche mit Silberkonzentrationen von 37 bis 70 g/l, KCN-Konzentrationen von 60 bis 90 g/l und KOH-Konzentrationen von 4 bis 15 g/l ergaben gleich gute Ergebnisse.

Die Werkstücke wurden Wärmeschocktesten, Biegetesten und Lötversuchen unterzogen und erwiesen sich in jeder Hinsicht als einwandfrei.

Beispiel 2

Werkstücke aus Niob wurden gemäß Beispiel 1 vorbehandelt und anschließend galvanisch vernickelt. Hierzu wurde ein Nickelsulfamatbad verwendet mit 75 g/l Nickel, 8 bis 25 g/l $NiCl_2 \cdot H_2O$ und 40 g/l H_3BO_3. Der pH-Wert betrug 4,3. Gearbeitet wurde bei 50°C, 2 bis 4 Volt Spannung und 2,5 bis 7,5 A/dm² Stromdichte. Weitere Versuche mit einem Nickelgehalt von 90 g/l und Borsäuregehalte von 37 g/l führten zu gleich guten Ergebnissen (Temperaturbelastungs-Probe 1000°C an der Luft, 1 Stunde).

Beispiel 3

Gemäß Beispiel 1 vorbehandelte Werkstücke wurden bei 95 °C in ein chemisches Nickelbad gegeben, welches 4,5 g/l Nickel und 25 g/l $NaH_2PO_2 \cdot 2H_2O$ enthielt. Der pH-Wert betrug 4,5. Die Schichtdicke betrug ca. 20 µm.

Die Eigenschaften der Schichten entsprachen allen Anforderungen.

Beispiel 4

Werkstücke die gemäß Beispiel 1 vorbehandelt waren wurden galvanisch verkupfert in einem Bad enthaltend 25 g/l Kupfer, 10 g/l NaOH, 14 g/l NaCN. Die Temperatur betrug 49 bis 54 °C, die Stromdichte 1 bis 3 A/dm². Weitere Versuche mit Kupfergehalten von 14 bis 30 g/l, NaOH-Gehalten von 4 bis 11 g/l und NaCN-Gehalten von 8 bis 22 g/l führten ebenfalls zu guten Ergebnissen. Die Schichtdicken betrugen bis zu 30 µm und wiesen die gewünschten Eigenschaften auf.

Beispiel 5

Werkstücke die gemäß Beispiel 1 vorbehandelt waren wurden galvanisch verchromt in einem Bad enthaltend 255 g/l CrO_3, 2,5 g/l H_2SO_4, 5 g/l Cr_2O_3 und maximal 5 g/l Fe. Die Temperatur betrug 55 bis 60°C, die Spannung 3,5 bis 6 Volt und die Stromdichte 25 bis 30 A/dm². Weitere Versuche mit Konzentrationen von 245 g/l CrO_3 0,8 g/l H_2SO_4 und 3 bis 10 g/l Cr_2O_3 führten ebenfalls zu guten Ergebnissen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen und chemischen Beschichtung von Niob, dadurch gekennzeichnet, daß die Werkstücke aus Niob

   a) mit Aluminiumoxid gestrahlt,
   b) mit einem alkalischen Cyanidbad behandelt,
   c) galvanisch mit einem sauren Nickelchloridbad vorvernickelt,
   d) nochmals mit einem alkalischen Cyanidbad behandelt und danach
   e) in an sich bekannter Weise elektrochemisch oder chemisch mit dem gewünschten Metall beschichtet werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß jeweils zwischen den Schritten b), c), d) und e) mit Wasser gespült wird.

3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Stufe e) zunächst galvanisch

vorversilbert und danach galvanisch bis zu einer Stärke von 400 µm nachversilbert wird.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Stufe e) versilbert, verkupfert, vernickelt oder verchromt wird.