



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer : **0 218 645 B1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
11.09.91 Patentblatt 91/37

⑤① Int. Cl.⁵ : **C25D 15/02**

②① Anmeldenummer : **86902298.8**

②② Anmeldetag : **18.04.86**

⑧⑥ Internationale Anmeldenummer :
PCT/CH86/00052

⑧⑦ Internationale Veröffentlichungsnummer :
WO 86/06419 06.11.86 Gazette 86/24

⑤④ **GALVANISCHES BAD ZUM GEMEINSAMEN ABSCHIEDEN VON METALL UND EINEM
DAUERSCHMIERENDEN FESTSTOFFSCHMIERMITTEL.**

③⑦ Priorität : **22.04.85 CH 1718/85**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
22.04.87 Patentblatt 87/17

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
11.09.91 Patentblatt 91/37

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
DE FR GB IT

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
DE-A- 2 712 730
FR-A- 2 470 595
US-A- 3 981 781
US-A- 4 222 828

⑦③ Patentinhaber : **WERNER FLÜHMANN AG**
Ringstrasse 9
CH-8600 Dübendorf 1 (CH)

⑦② Erfinder : **PAULET, Jean-François**
Grabenstrasse 39
CH-8225 Siblingen (CH)
Erfinder : **PUIPPE, Jean-Claude**
Grabenstrasse 7
CH-8304 Wallisellen (CH)
Erfinder : **STEUP, Heinz**
Meisenweg 7
W-7710 Donaueschingen (DE)

⑦④ Vertreter : **EGLI-EUROPEAN PATENT**
ATTORNEYS
Horneggstrasse 4
CH-8008 Zürich (CH)

EP 0 218 645 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

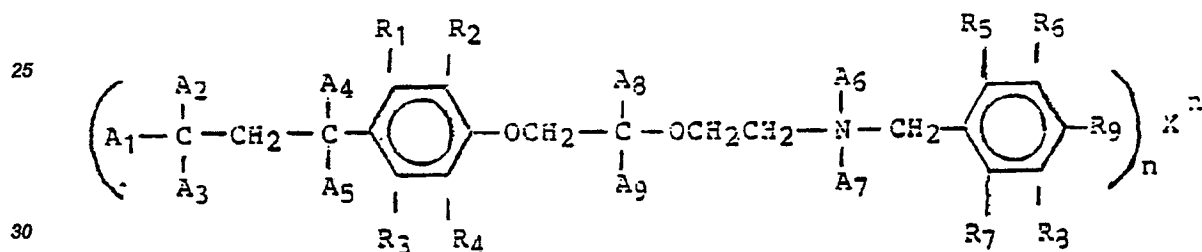
Die Erfindung betrifft ein galvanisches Bad mit üblichen galvanisch abscheidenden Metallen sowie Feststoffschmiermitteleilchen und einem wasserlöslichen, grenzflächenaktiven Mittel, welches bei dem pH-Wert des besonderen, angewandten galvanischen Bades kationische Eigenschaften aufweist, zum gemeinsamen Abscheiden von Metall und einem dauerschmierenden Feststoffschmiermittel.

Ein galvanisches Bad dieser Art ist aus der DE-AS 21 64 050 bekannt. Als kationische Eigenschaften aufweisendes, grenzflächenaktives Mittel werden Verbindungen, die Fluor-Kohlenstoff-Bindungen im Molekül besitzen - perfluorierte Verbindungen -, vorgeschlagen. Im Zusammenhang mit der Abscheidung von Nickel-Polytetrafluorethylen-Dispersionsschichten sind mehrere Patente bekannt (z.B. CH-PS 623 851, GB-PS 1 366 823, US-PS 3 677 907), bei denen ebenfalls als Kationentenside perfluorierte Verbindungen eingesetzt werden.

Die benannten Bäder haben den Nachteil, dass die perfluorierten Verbindungen nur in einem engen Konzentrationsbereich einsetzbar und wenig wirksam sind. Ferner müssen die Produktkonzentrationen sehr genau eingehalten werden, was die Bäderführung schwierig gestaltet. Desweiteren zeigen die abgeschiedenen Produkte häufig Poren, Anbrennungen und unerwünschte Oberflächenrauigkeiten. Aufgrund erhöhter Sprödigkeit neigen derartige Schichten vielfach zu Abplatzungen, wodurch die Anwendung solcher galvanischen Metallüberzüge begrenzt ist.

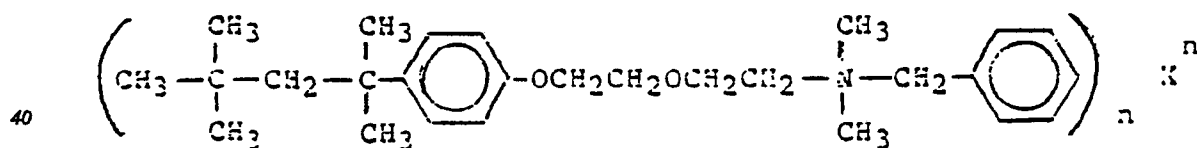
Die Erfinder haben sich daher die Aufgabe gestellt, ein galvanisches Bad der eingangs genannten Art bereitzustellen, das die erwähnten Nachteile nicht oder wenigstens zum Teil nicht aufweist.

Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass das galvanische Bad ein wasserlösliches, kationisches grenzflächenaktives Mittel vom Typ

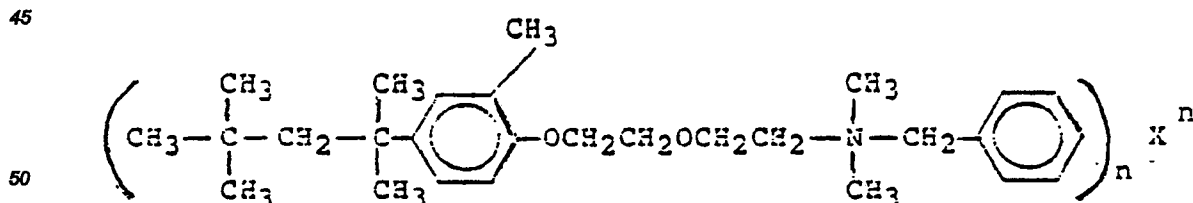


enthält, wobei A₁-A₉ H oder ein Alkylrest mit niedriger C-Zahl, R₁-R₉ H, OH oder ein Alkylrest mit niedriger C-Zahl, X ein Halogen oder SO₄ und n die Wertigkeit von X ist.

Als vorteilhaft haben sich Mittel erwiesen, bei welchen A_1 - A_7 CH_3 und A_8 , A_9 sowie R_1 - R_9 H sind:



Als besonders vorteilhaft haben sich auch Verbindungen



erwiesen. Diese Verbindungen unterscheiden sich gegenüber den vorigen nur dadurch, dass R_2 eine CH_3 -Gruppe statt H enthält. Bei den beiden letztgenannten Verbindungstypen haben sich als Halogenide besonders die Bromide und Chloride vorteilhaft bewährt.

Es sollte noch erwähnt werden, dass es praktisch keinen Unterschied macht, ob als kationische grenzflächenaktive Mittel die bisher genannten Verbindungen oder deren Monohydrate für die erfindungsgemässen Bäder eingesetzt werden.

An die Grundzusammensetzung der Galvanisierbäder werden keine besonderen Anforderungen gestellt. Es können übliche, die gewünschten Metalle enthaltenden Galvanisierbäder verwendet werden, z.B. ein Sulfamat- oder Watts-Bad.

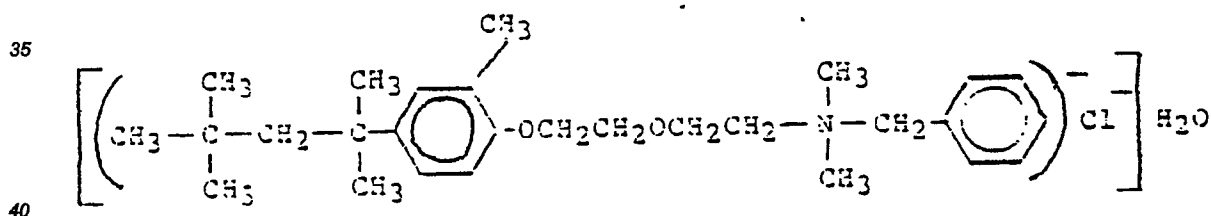
Vorteilhafte Wirkung haben erfindungsgemässe Bäder, bei denen neben den erfindungsgemäss enthaltenen kationischen grenzflächenaktiven Verbindungen zusätzlich Phosphorige Säure und/oder Hypophosphorige Säure und /oder mindestens eines deren Salze zugesetzt werden. Es ist dadurch möglich, in der Metallmatrix neben der gleichmässigen Feststoffschmiermittelpartikelabscheidung auch eine gleichmässige Phosphoreinlagerung zu erzielen. Die Oberfläche der erhaltenen Dispersionsschicht ist praktisch porenfrei. So können in besonders vorteilhafter Weise bei Nickel und Kobalt enthaltenden galvanischen Bädern, denen neben den erfindungsgemässen kationischen grenzflächenaktiven Verbindungen zusätzlich Phosphorige Säure und/oder Hypophosphorsäure und/oder deren Salz(e) zugesetzt werden, Kobalt-Nickel-Phosphorschichten, in denen Feststoffschmiermittelteilchen eingelagert sind, hergestellt werden.

Als dauerschmierende Feststoffschmiermittel kommen vorzugsweise Polyfluorcarbonharze - insbesondere Polytetrafluorethylen -, Graphit, Graphitfluorid und Molybdändisulfid in Frage. Um eine ausreichende Einbaurate an Feststoffschmiermittel zu erreichen, sollte dessen mittlere Teilchengrösse 10 µm nicht überschreiten. Die besten Resultate wurden bei Teilchengrössen von 3-6 µm erreicht. Bei dieser Teilchengrösse ergaben die Dispersionsschichten auch die besten Reibungswerte.

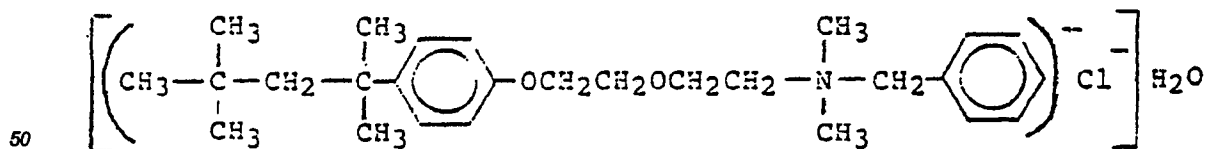
Bei erfindungsgemässen Bädern, bei denen insbesondere die Chloride als grenzflächenaktive Mittel eingesetzt wurden, konnten praktisch keine der vorgenannten Nachteile mehr beobachtet werden.

Darüber hinaus zeigten Schichten, die aus erfindungsgemässen Bädern hergestellt wurden, vorteilhafte mechanische Eigenschaften. So lag die Dehnung weit über dem üblichen Wert von etwa 0.3 % und die Innenspannungen weit unter 150 N/mm². Die Schmiereigenschaften sowie die Verschleissfestigkeit waren beim Einsatz von Polytetrafluorethylen, Graphit, Graphitfluorid und Molybdendisulfid als dauerschmierende Feststoffschmiermittel durchwegs von hoher Qualität und in jedem Fall reproduzierbar, was bei den galvanischen Bädern für den gleichen Zweck nach dem Stand der Technik nicht immer festgestellt werden konnte. Die Strukturen der Beschichtungen zeigten keine Fehlstellen. Die Einbaurate der Dispersionsschicht war über die gesamte Zeit konstant - teilweise jedoch erst nach einer kurzen Anlaufphase - .

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus den folgenden ausgewählten, besonders gute Ergebnisse liefernden Beispielen. Dabei wurde bis auf die Beispiele 5 und 6 von allgemeinen Galvanisierbädern wie z.B. Sulfamat- oder Sulfatbädern ausgegangen. Als kationisches grenzflächenaktives Mittel wurde entweder



(Diisobutylcresoxyethoxyethyl dimethylbenzylammoniumchloridmonohydrat), im Handel vertrieben als Hyamin 10-X und so in den Beispielen der Kürze wegen aufgeführt, oder



(Diisobutylphenoxyethoxyethyl dimethylbenzylammoniumchloridmonohydrat), im Handel vertrieben als Hyamin 1622 und so in den Beispielen der Kürze wegen aufgeführt, verwendet.

Beispiel 1

Es wurde ein galvanisches Bad hergestellt aus:

Nickelsulfamat $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$	300 g/l
Nickelchlorid $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	18 g/l
Borsäure H_3BO_3	25 g/l
nichtionisches Netzmittel	3 ml/l
5 kationisches grenzflächenaktives Mittel:	Hyamin 10-X
Feststoffschmiermittel:	
Polytetrafluorethylen (PTFE)	20 g/l
pH-Wert:	4

Die verwendete Polytetrafluorethylen-Dispersion enthielt 60 % Feststoffanteil; die Partikelgrösse lag zwischen 0.2 und 3 μm . Diese Dispersion wurde langsam unter starker Rührung dem Elektrolyt zugesetzt. Hyamin 10-X wurde separat in warmem Wasser gelöst und dem Elektrolyt zudosiert. Bei einer Arbeitstemperatur von 50°C und einer Stromdichte von 4 A/dm² wurden je nach Hyamin-Gehalt bei dem Aufbringen der Dispersions-

schichten auf ein Aluminiumblech folgende Polytetrafluorethylen (nachfolgend als PTFE bezeichnet)-Einbauraten erhalten:

15

	<u>Hyamin-Gehalt</u>	<u>PTFE-Einbaurate</u>
	mg/g PTFE	Vol.-%
	0	0
	5	9
25	10	19
	15	23
	20	26.5
30	25	28.5
	30	31
	35	33.5
35	40	36

Durch Erhöhung der PTFE-Konzentration und der Stromdichte konnte die Einbaurate an PTFE auf über 50 Vol.-% erhöht werden, z.B. bei:

40 PTFE-Konzentration:	50 g/l
Hyamin 10-X-Konzentration:	25 mg/g PTFE
Stromdichte:	10 A/dm ²
Einbaurate:	51.3 %

Figur 1 zeigt eine mikroskopische Aufnahme einer derartigen Dispersionschicht quer zur Schichtebene im Auflicht. Die hellen Punkte stellen die Nickelpartikel und die dunklen Punkte die PTFE-Partikel dar. Man sieht, dass die Einbaurate des Feststoffschmiermittels über den ganzen Abscheidungszeitraum konstant war.

Beispiel 2

Es wurde ein galvanisches Bad hergestellt aus:

Nickelsulfamat $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$	600 g/l
Kobaltchlorid $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30 g/l
Borsäure H_3BO_3	40 g/l
nichtionisches Netzmittel	3 ml/l

55 kationisches grenzflächenaktives Mittel:

Hyamin 1622 30 mg/g PTFE

Feststoffschmiermittel:

Molybdändisulfid MoS_2

(Teilchengrösse 4-6 μm) 20 g/l
 pH-Wert 4

In analoger Weise wie in Beispiel 1 wurde bei einer Temperatur von 50°C und einer Stromdichte von 5A/dm² eine Dispersionsschicht abgeschieden, deren Metallmatrix aus 65 % Ni und 35% Co bestand. Die Einbaurrate am MoS₂ betrug 14 Vol-%.

Beispiel 3

Es wurde ein galvanisches Bad hergestellt aus:

10 Kobaltsulfat CoSO₄·7H₂O 252 g/l
 Kobaltchlorid CoCl₂·6H₂O 15 g/l
 Borsäure 25 g/l
 nichtionisches Netzmittel 3 ml/l
 kationisches grenzflächenaktives Mittel:
 15 Hyamin 10-X 0-25 mg/g Graphit
 Feststoffschmiermittel:
 Graphit (mittlere Teilchengrösse 3 μm) 25 g/l
 pH-Wert: 4

In analoger Weise wie in Beispiel 1 wurden bei einer Temperatur von 50°C und einer Stromdichte von 4A/dm² Dispersionsschichten bei verschiedenen Konzentrationen des kationischen grenzflächenaktiven Mittels hergestellt. Folgende Resultate wurden erhalten:

	<u>Hyamin-Gehalt</u>	<u>Graphit-Einbaurrate</u>
25	mg/g Graphit	Vol.-%
	0	0
	2.5	0.5
30	5	0.5
	10	1.2
	15	4.5
35	20	5.2
	25	6.7

40 Beispiel 4

Es wurde ein galvanisches Bad hergestellt aus:

Kobaltsulfat CoSO₄·7H₂O 252 g/l
 Kobaltchlorid CoCl₂·6H₂O 15 g/l
 45 Borsäure HBO₃ 25 g/l
 nichtionisches Netzmittel 3 ml/l
 kationisches grenzflächenaktives Mittel:
 Hyamin 10-X 25 mg/g CF_x
 Feststoffschmiermittel:
 50 Graphitfluorid CF_x 30 g/l
 (mittlere Teilchengrösse 6 μm)
 pH-Wert: 4

Das Bad entspricht in seinen Basiskomponenten dem Bad aus Beispiel 3. Das verwendete Graphitfluorid hatte ein Fluor/Graphit-Verhältniss von 0.9, eine Dichte von 2.6 und eine spezifische Oberfläche von 200-340 m²/g.

55 Analog wie in den vorhergehenden Beispielen wurde bei einer Temperatur von 50°C und einer Stromdichte von 8A/dm² eine Dispersionsschicht hergestellt. Eine mikroskopische Aufnahme - unter den gleichen Bedingungen wie die Aufnahme aus Figur 1 - zeigt Figur 2. Das Graphitfluorid (dunkle Partikel) ist nach einer kurzen

Zeit, in der nur eine Metallabscheidung erfolgt, in der Schicht gleichmässig verteilt. Die Einbaurate an Feststoffschmiermittel betrug 11 Vol.-% der Schicht. Die Schicht hatte folgende Eigenschaften:

interne (Zug-)Spannung : 80 N/mm²

Dehnung : 1.5 %

5 Mikrohärte : 300 Hv

Reibungskoeffizient : 0.14

Die tribologischen Messungen wurden nach der Pin-Disk-Methode unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Gehärtete Stahlkugel mit Durchmesser 5 mm; 50 Umdrehungen/Minute; Belastung 4 N; Temperatur 20°C; rel. Feuchtigkeit ca. 50 %; Laufzeit 24 Stunden.

10

Beispiel 5

Es wurde ein galvanisches Bad wie in Beispiel 2 hergestellt, dem jedoch noch zusätzlich 100 ml/l 30 Gew.-%-ige Phosphorige Säure zugesetzt wurde und das als alleiniges Feststoffschmiermittel 30 g/l Graphitfluorid CF_x (mittlere Teilchengrösse 6 µm) enthält. Der pH-Wert des Bades betrug 2.5

15

Wiederum wurde in analoger Weise wie in Beispiel 1 bei einer Temperatur von 50°C und einer Stromdichte von 5 A/dm² eine Dispersionsschicht abgeschieden, deren Matrix neben Nickel und Kobalt noch Phosphor enthielt. Die abgeschiedenen Nickel-Kobalt-Phosphor-Schicht, in der die CF_x-Teilchen gleichmässig verteilt vorlagen, war amorph.

20

Beispiel 6

In analoger Weise wie in Beispiel 5 wurde ein Bad der Zusammensetzung von Beispiel 2 hergestellt, dem jedoch statt Phosphoriger Säure zusätzlich 35 g/l Natriumhypophosphit zugesetzt wurde und das als alleiniges Feststoffschmiermittel 30 g/l Molybdändisulfid MoS₂ (Teilchengrösse 4-6 µm) enthält. Der pH-Wert des Bades betrug 3.

25

Die Bedingungen zur Abscheidung der Dispersionsschicht waren mit denen von Beispiel 1 identisch. Es wurde wie in Beispiel 5 eine dichte Kobalt-Nickel-Phosphor-Matrix im amorphen Zustand erhalten, in der die MoS₂-Teilchen gleichmässig verteilt eingebaut waren.

30

Die Durchführung weiterer Versuche bezogen sich auf die gemeinsame Anwendung von Phosphoriger Säure, Hypophosphoriger Säure, Phosphit(en), und/oder Hypophosphit(en) unter Anwendung von Nickel und Kobalt enthaltenden Bädern. Es wurden darüber hinaus auch die verschiedenen Feststoffschmiermittel im Gemisch zu den Bädern zugegeben. Dabei zeigte sich, dass in keinem der Versuche weder die Einbaurate der Feststoffschmiermittel negativ beeinflusst wurde noch die gemeinsame Verwendung der vorgenannten Zusätze von nachteiligem Einfluss auf die Dispersionsschicht war. Das Gegenteil war eher der Fall, denn bei einigen Versuchen wurden mit Bädern, die sowohl Phosphorige Säure als auch Hypophosphit(e) und/oder Phosphit(e) und/oder Hypophosphorige Säure enthielten, glattere Dispersionsschichtoberflächen erzielt als bei Anwesenheit einer der genannten Verbindungen allein.

35

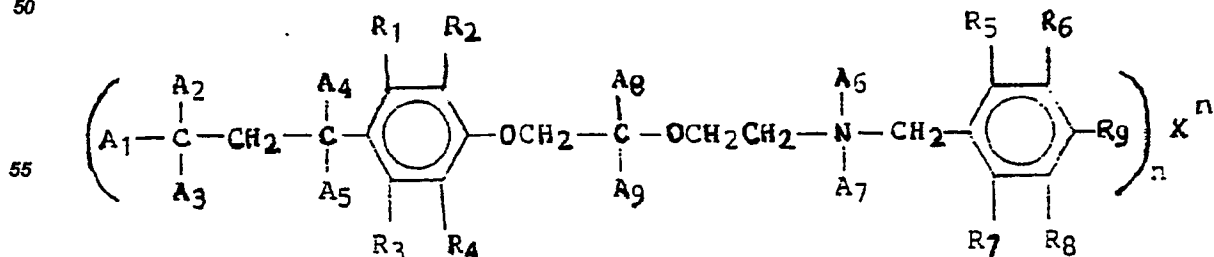
40

Patentansprüche

1. Galvanisches Bad mit üblichen galvanisch abscheidbaren Metallen sowie Feststoffschmiermittelteilchen und einem wasserlöslichen, grenzflächenaktiven Mittel, welches bei dem pH-Wert des galvanischen Bades kationische Eigenschaften aufweist, zum gemeinsamen Abscheiden von Metall, und einem dauerschmierenden Feststoffschmiermittel, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche, kationische grenzflächenaktive Mittel eine Verbindung des Typs

45

50

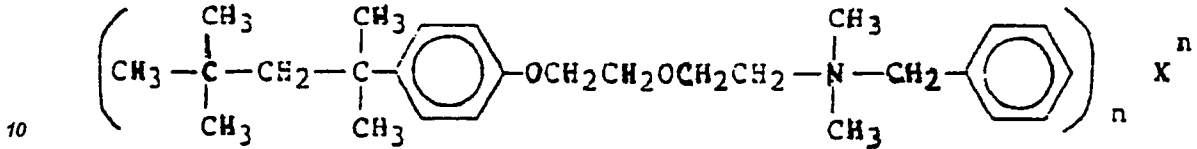


55

ist, wobei A_1-A_9 H oder ein Alkylrest mit niedriger C-Zahl, R_1-R_9 H, OH oder ein Alkylrest mit niedriger C-Zahl, X ein Halogen oder SO_4 und n die Wertigkeit von X ist.

2. Galvanisches Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche, kationische grenzflächenaktive Mittel eine Verbindung des Typs

5

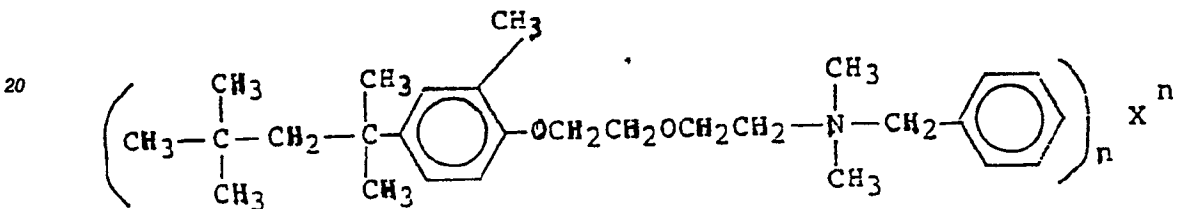


10

ist.

3. Galvanisches Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche, kationische grenzflächenaktive Mittel eine Verbindung des Typs

15



20

25

ist.

4. Galvanisches Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass X Br ist.

5. Galvanisches Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass X Cl ist.

6. Galvanisches Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Feststoffschmiermittel Polytetrafluorethylen, Graphit, Graphitfluorid oder Molybdändisulfid ist.

30

7. Galvanisches Bad nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikelgröße des Feststoffschmiermittels 3 bis 6 μm beträgt.

8. Galvanisches Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Bad zusätzlich Phosphorige Säure und/oder mindestens eines ihrer Salze enthält.

9. Galvanisches Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Bad zusätzlich Hypophosphorige Säure und/oder mindestens eines ihrer Salze enthält.

35

10. Galvanisches Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die im Bad enthaltenen üblichen galvanisch abscheidbaren Metalle Kobalt und Nickel umfassen.

11. Verwendung eines Kobalt und Nickel enthaltenden galvanischen Bades nach den Ansprüchen 8 und 10 oder 9 und 10 zur Herstellung von Kobalt-Nickel-Phosphor-Schichten mit eingelagerten Feststoffschmiermittelpartikeln.

40

Claims

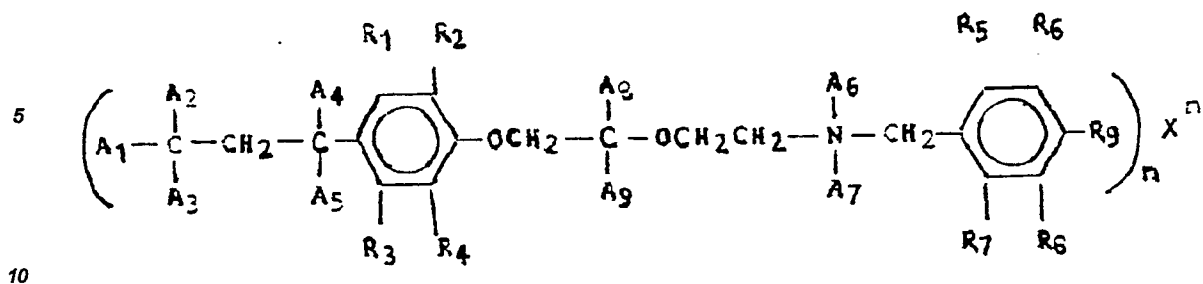
45

1. Galvanic bath comprising usual metals capable of being galvanically deposited as well as solid lubricant particles and a hydrosoluble surfactant having cationic properties at the pH value of the galvanic bath, for the simultaneous deposition of metal and a lubricant solid having a permanent lubricating effect, characterized in that

the cationic hydrosoluble surfactant is a compound of the type

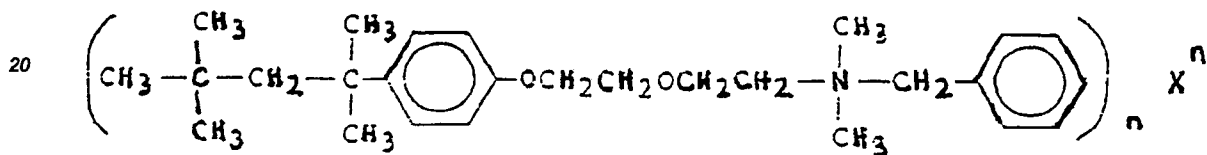
50

55

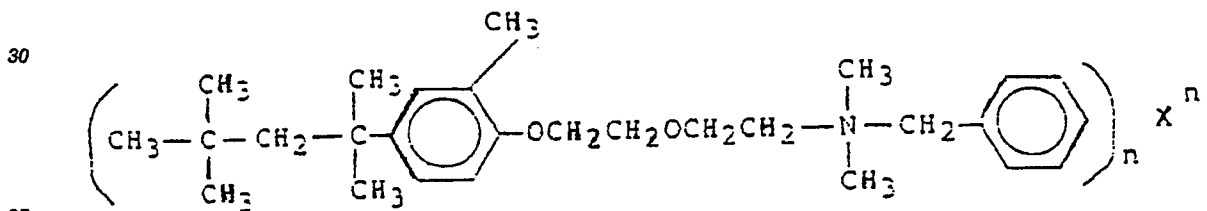


in which A₁-A₉ represents H or an alkyl group having a low number of carbon atoms, R₁-R₉ represents H, OH or an alkyl group having a low number of carbon atoms, X represents a halogen or SO₄ and n represents the valence of X.

- 15 2. Galvanic bath according to claim 1, characterized in that the cationic hydrosoluble surfactant is a compound of the type



- 25 3. Galvanic bath according to claim 1, characterized in that the cationic hydrosoluble surfactant is a compound of the type



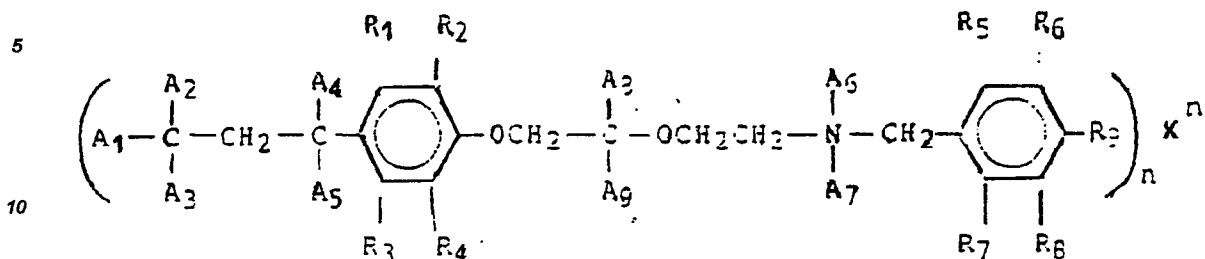
4. Galvanic bath according to one of claims 1 to 3, characterized in that X represents Br.
5. Galvanic bath according to one of claims 1 to 3, characterized in that X represents Cl.
6. Galvanic bath according to one of claims 1 to 5, characterized in that the solid lubricant is polytetrafluoroethylene, graphite, graphite fluoride or molybdenum sulfide.
- 40 7. Galvanic bath according to claim 6, characterized in that the particle dimension of the solid lubricant is of 3 to 6 μm.
8. Galvanic bath according to one of claims 1 to 7, characterized in that the bath further includes phosphorous acid and/or at least one of its salts.
- 45 9. Galvanic bath according to one of claims 1 to 7, characterized in that the bath further includes hypophosphorous acid and/or at least one of its salts.
10. Galvanic bath according to one of claims 1 to 9, characterized in that the usual metals capable of being galvanically deposited contained in the bath include cobalt and nickel.
11. Use of a galvanic bath according to claims 8 and 10 or 9 and 10 containing cobalt and nickel, for preparing cobalt-nickel-phosphor layers including solid lubricant particles incorporated therein.
- 50

Revendications

- 55 1. Bain galvanique comportant des métaux usuels susceptibles d'être déposés par voie galvanique ainsi que des particules de lubrifiant solide et un agent tensio-actif hydrosoluble qui présente des propriétés cationiques à la valeur de pH du bain galvanique, en vue du dépôt simultané de métal et d'un lubrifiant solide à effet de lubrification permanent,

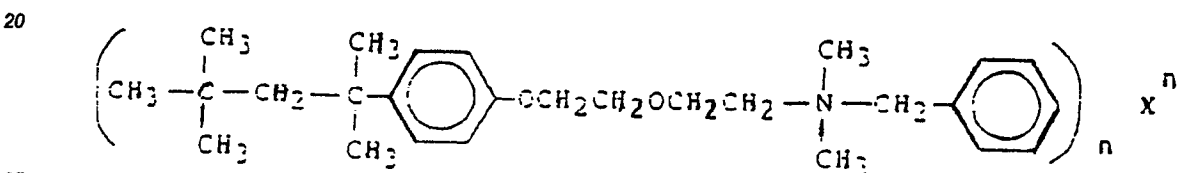
caractérisé en ce que

l'agent tensio-actif cationique hydrosoluble est une combinaison du type

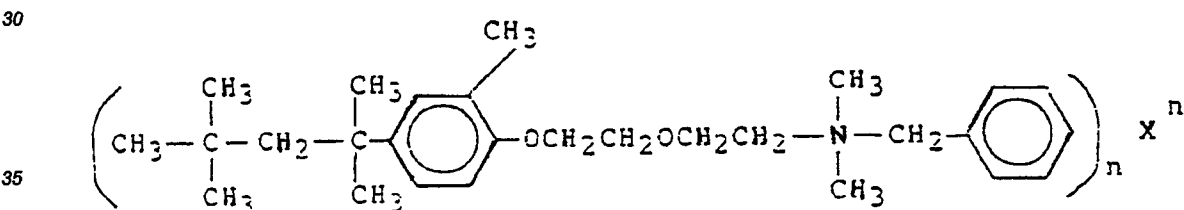


dans laquelle A₁-A₉ représente H ou un groupement alkyle à bas nombre d'atomes de carbones, R₁-R₉ représente H, OH ou un groupement alkyle à bas nombre d'atomes de carbones, X représente un halogène ou SO₄ et n représente la valence de X.

2. Bain galvanique selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif cationique hydrosoluble est une combinaison du type



3. Bain galvanique selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif cationique hydrosoluble est une combinaison du type



4. Bain galvanique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que X représente Br.

5. Bain galvanique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que X représente Cl.

6. Bain galvanique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le lubrifiant solide est du polytétrafluoroéthylène, du graphite, du fluorure de graphite ou du sulfure de molybdène.

7. Bain galvanique selon la revendication 6, caractérisé en ce que la dimension des particules du lubrifiant solide est de 3 à 6 µm.

8. Bain galvanique selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le bain contient en outre de l'acide phosphoreux et/ou au moins un des sels de celui-ci.

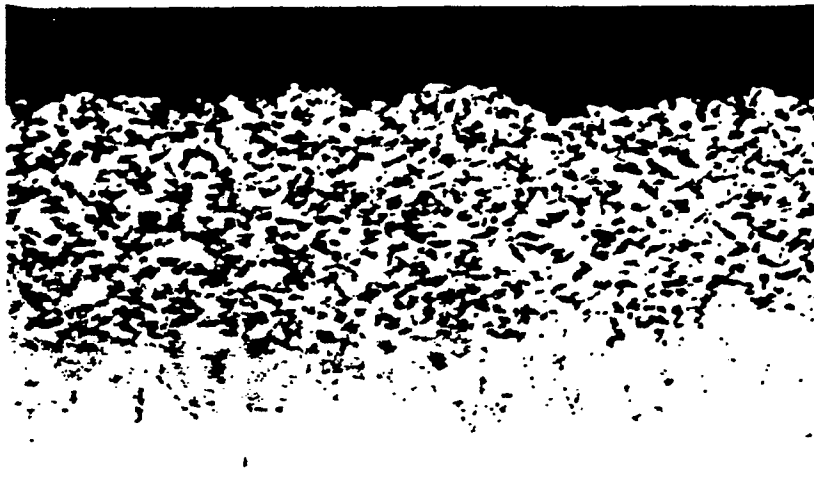
9. Bain galvanique selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le bain contient en outre de l'acide hypophosphoreux et/ou au moins un des sels de celui-ci.

10. Bain galvanique selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les métaux usuels susceptibles d'être déposés par voie galvanique contenus dans le bain comprennent le cobalt et le nickel.

11. Utilisation d'un bain galvanique selon les revendications 8 et 10 ou 9 et 10 contenant du cobalt et du nickel pour la préparation de couches de cobalt-nickel-phosphore comportant des particules de lubrifiant solide incorporées.



FIGUR 1



FIGUR 2