

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 386 245
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG
veröffentlicht nach Art. 158 Abs. 3
EPÜ

(21)

Anmeldenummer: 89902349.3

(51)

Int. Cl.⁵: **C25D 15/00**

(22)

Anmeldetag: 21.11.88

(86)

Internationale Anmeldenummer:
PCT/SU88/00230

(87)

Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 89/07668 (24.08.89 89/20)

(30)

Priorität: 11.02.88 SU 4382417

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.09.90 Patentblatt 90/37

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71)

Anmelder: **SHEBALIN, Alexandr Ivanovich**
ul. Pribytkova 1-24
Altaisky krai Biisk, 659302(SU)

Anmelder: **GUBAREVICH, Valery Donatievich**
ul. Dekabristov 10/1-69
Altaisky krai Biisk, 659322(SU)

Anmelder: **PRIVALKO, Jury Nikolaevich**
ul. Radischeva 30-11
Altaisky krai Biisk, 659322(SU)

Anmelder: **BRYLYAKOV, Petr Mikhailovich**
ul. Dekabristov 10-1-24
Altaisky krai Biisk 659322(SU)

Anmelder: **BESEDIN, Vasily Ivanovich**
ul. Dekabristov, 13-324
Altaisky krai Biisk, 659322(SU)

Anmelder: **SAKOVICH, Gennady Viktorovich**
ul. Radischeva, 2/2-35
Altaisky krai Biisk, 659322(SU)

Anmelder: **CHEREMISIN, Alexandr**
Yakovlevich
ul. Udarnaya, 29-114
Altaisky krai Biisk 659305(SU)

Anmelder: **KOTOV, Alexandr Nikolaevich**

ul. Stakhanovskaya, 9-23
Altaisky krai Biisk, 659300(SU)

Anmelder: **KOZLOVSKY, Stanislav Alexeevich**
Shipilovsky proezd, 63-1-33
Moscow, 115561(SU)

Anmelder: **ALTSHULER, Naum Borisovich**
ul. 1 Krestyanskaya 1-2-55
Moskovskaya obl. Mytisch, 141014(SU)

(72)

Erfinder: **SHEBALIN, Alexandr Ivanovich**
ul. Pribytkova 1-24
Altaisky krai Biisk, 659302(SU)

Erfinder: **GUBAREVICH, Valery Donatievich**
ul. Dekabristov 10/1-69
Altaisky krai Biisk, 659322(SU)

Erfinder: **PRIVALKO, Jury Nikolaevich**
ul. Radischeva 30-11
Altaisky krai Biisk, 659322(SU)

Erfinder: **BRYLYAKOV, Petr Mikhailovich**
ul. Dekabristov 10-1-24
Altaisky krai Biisk 659322(SU)

Erfinder: **BESEDIN, Vasily Ivanovich**
ul. Dekabristov, 13-324
Altaisky krai Biisk, 659322(SU)

Erfinder: **SAKOVICH, Gennady Viktorovich**
ul. Radischeva, 2/2-35
Altaisky krai Biisk, 659322(SU)

Erfinder: **CHEREMISIN, Alexandr Yakovlevich**
ul. Udarnaya, 29-114
Altaisky krai Biisk 659305(SU)

Erfinder: **KOTOV, Alexandr Nikolaevich**
ul. Stakhanovskaya, 9-23
Altaisky krai Biisk, 659300(SU)

Erfinder: **KOZLOVSKY, Stanislav Alexeevich**
Shipilovsky proezd, 63-1-33
Moscow, 115561(SU)

EP 0 386 245 A1

Erfinder: **ALTSHULER, Naum Borisovich**
ul. 1 Krestyanskaya 1-2-55
Moskovskaya obl. Mytischy, 141014(SU)

74 Vertreter: **von Föner, Alexander, Dr. et al**
Patentanwälte v. Föner, Ebbinghaus, Finck
Mariahilfplatz 2 & 3 Postfach 95 01 60
D-8000 München 95(DE)

54 **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KOMPOSITEN AUF CHROM BASIERTEN
VERBUNDBESCHICHTUNGEN.**

57 Das Verfahren zur Erzeugung von Kompositions-
überzügen auf der Chrombasis besteht in der elek-
trochemischen Abscheidung aus einem Verchrom-
ungselektrolyt, der kolloidale Diamantclusterteil-
chen mit einer Grösse von 0,001 bis 0,01 um in
einer Menge von 5 bis 40 g/l enthält.

VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON KOMPOSITIONSÜBERZÜGEN AUF DER CHROMBASIS

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Galvanotechnik und betrifft insbesondere Verfahren zur Erzeugung von Kompositionsüberzügen auf der Chrombasis.

Die Überzüge auf der Chrombasis finden auf verschiedenen Gebieten der Technikanwendung, beispielsweise zur Verlängerung der Lebensdauer und Zuverlässigkeit von Pressformen, Ziehdüsen, Zylinderhülsen und Kompressionsringen der Verbrennungsmotore und anderen Baugruppen, die unter grossen Beanspruchungen durch die Reibung, den abrasiven Verschleiss und die Kavitation betrieben werden.

Die Kompositionsüberzüge stellen ein Trägermetall, gegebenenfalls Chrom, dar, das eine Dispersionsphase aus überharten Teilchen enthält. Derartige Überzüge weisen erhöhte physikalisch-mechanische Eigenschaften und eine hohe Verschleissfestigkeit auf. Eine besonders grosse Verbreitung haben Überzüge gefunden, in denen diese Kenndaten hauptsächlich durch die Dispersionsphase bestimmt werden und das Metall nur zur Bindung der Dispersionspartikel untereinander und mit der Werkstückoberfläche dient.

Bekanntlich (E.M.Sokolovskaya, "Physikalische Chemie der Kompositionswerkstoffe", Herausg. v.MGU, 1976, S.230) erreichen die physikalisch-mechanischen Kenndaten und die Verschleissfestigkeit der Kompositionsüberzüge ihre maximale Werte bei einem Gehalt an der Dispersionsphase von 5 bis 10 Vol.% und bei einer Verringerung der Teilchengrösse in dieser Phase auf 0,5 bis 0,01 μ m. Es gilt, dass durch eine weitere Verringerung der Grösse der Teilchen ihr Gehalt im Überzug reduziert und als Folge die Überzugsgüte verschlechtert wird. Deswegen gibt es keine Empfehlungen hinsichtlich des Einsatzes der Dispersionsphase mit einer Teilchengrösse unter 0,01 μ m in Kompositionsüberzügen.

In der Regel werden die Kompositionsüberzüge mit den darin dispergierten Teilchen durch die Abscheidung aus

Elektrolyten erzeugt, die das Salz des abzuscheidenden Metalls und eine Dispersionsphase enthalten. Durch die Zusammensetzung des Elektrolyts und die Eigenschaften der Dispersionsphase, darunter durch die Grösse, Natur, Beständigkeit der Teilchen gegenüber Sedimentation und Koagulation, wird die Güte des zu erzeugenden Überzugs bestimmt.

Eine unabdingbare Anforderung, die an die Dispersionspartikel gestellt wird, ist ebenfalls deren chemische Beständigkeit in den verwendeten Elektrolyten. Für hochaggressive (hochsaurere) Verchromungselektrolyte sind Diamantpartikel besonders geeignet.

Es gibt mehrere Verfahren zur Erzeugung von Kompositionsüberzügen auf der Chrombasis. Es ist beispielsweise ein Verfahren zur Erzeugung eines derartigen Überzugs bekannt, welches darin besteht, dass in den Elektrolyt, der das gelöste Chromsalz enthält, das disperse Siliziumdioxid mit einer Teilchengrösse von 0,01 bis 0,1 μm (Seifullin R.S. "Kombinierte elektrochemische Überzüge und Werkstoffe", 1971, Chimija (Moskau), S. 101) eingeführt wird. Danach werden in den auf die Betriebstemperatur erwärmte Elektrolyt die Anoden und das Werkstück eingebracht, und ein Strom mit erforderlicher Dichte wird angelegt. Als Katode dient das zu behandelnde Werkstück. Im Ergebnis wird ein Chromüberzug erzeugt, der Siliziumdioxidpartikel in seiner Zusammensetzung enthält. Der Überzug besitzt eine erhöhte Verschleissfestigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Haftfestigkeit mit der Werkstückoberfläche. Jedoch ist der Überzug zu einer schnellen Zerstörung bei Temperaturschwankungen, beispielsweise beim Pressen bzw. beim Ziehen des Metalls geneigt.

Es ist ein Verfahren zur Abscheidung von Diamantpulver mit Metallen, beispielsweise mit Nickel (E.L. Prudnikov. "Werkzeug mit Diamantgalvaniküberzug", 1985, Maschinostrojenie (Moskau), S.91) bekannt. Diese Überzüge werden nur zum Schleifen eingesetzt und können zum Korrosions- und Verschleisschutz ohne spezielle Bearbeitung nicht eingesetzt werden, durch die die scharfen Kanten der

Diamantteilchen abgestumpft werden, um ebene Flächen auf der Arbeitsoberfläche zu bilden, was arbeitsaufwendig ist und den Einsatz von Diamantwerkzeug, d.h. zusätzliche technologische Operationen erfordert.

- 5 Es ist ein weiteres Verfahren (GB, B, 1391001) zur Erzeugung von Kompositionsüberzügen auf der Basis von Metallen und insbesondere von Chrom bekannt. Gemäss diesem Verfahren werden Überzüge aus einem Elektrolyt mit folgender Zusammensetzung:

10

CrO_3	250 g/l
H_2SO_4	1,25 bis 2,5 g/l

- bei einer Katodenstromdichte von 6,4 bis 10,7 A/dm² abgeschieden. Als Dispersionsphase werden natürliche bzw. künstliche Diamante mit einer Teilchengrösse von 0,01
 15 bis 30,0 um in einer Menge von 10 bis 30 g/l l Elektrolyten verwendet. Die bei diesem Verfahren verwendeten dispersen Diamantteilchen besitzen scharfe Kanten und haben deswegen abrasive Wirkung. Um einen Überzug mit Antifriktionseigenschaften nach diesem Verfahren zu erzeugen,
 20 sollen die Diamantteilchen im Überzug mit den scharfen Kanten nach innen und mit den ebenen Flächen nach aussen hin orientiert werden, wodurch die Technologie des Prozesses komplizierter wird. Um die Sedimentationsbeständigkeit der Diamantsuspension im Elektrolyt zu gewährleisten,
 25 werden die Diamantteilchen sukzessiv in Salzsäure, Natronlauge, im Schwefelsäure-Kumarin-Gemisch, in einem anionischen Tensid behandelt, dann getrocknet und in eine konzentrierte Metallsalz- bzw. Säurelösung für die Langzeitlagerung bzw. gleich in den Elektrolyt für den unmittel-
 30 baren Einsatz eingeführt, wodurch die Technologie des Prozesses ebenfalls komplizierter wird. Ausserdem ist die Katodenstromdichte bei diesem Verfahren gering, wodurch die Prozessleistung herabgesetzt wird.

- Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde,
 35 ein derartiges Verfahren zur Erzeugung eines Kompositionsüberzugs auf der Chrombasis zu schaffen, durch welches Überzüge mit einer erhöhten Härte, Verschleissfestigkeit,

mit hohen Antifriktionseigenschaften bei einem niedrigen Diamantenverbrauch nach einer einfachen Technologie erzeugt werden.

5 Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass ein derartiges Verfahren zur Erzeugung von Kompositionsüberzügen auf der Chrombasis durch die elektrochemische Abscheidung aus einem Verchromungselektrolyt, der eine Diamantteilchentrübe enthält, vorgeschlagen wird, bei dem erfindungsgemäss als Diamantteilchen kolloidale
10 Clusterteilchen mit einer Grösse von 0,001 bis 0,01 μm in einer Menge von 5 bis 40 g/l verwendet werden.

Als Verchromungselektrolyt werden Hartverchromungselektrolyt bzw. selbsteinstellbare Elektrolyte (Pufferelektrolyte) eingesetzt.

15 Die in diesem Verfahren verwendeten Clusterdiamantteilchen haben eine kugel- bzw. eine ovalnahe Form und besitzen keine scharfen Kanten (keine abrasive Wirkung). Derartige Diamanten bilden sedimentations- und koagulationsbeständige Systeme in Elektrolyten, sowohl bei
20 der Arbeitskonzentrationen der Komponenten als auch bei einer erhöhten Konzentration derselben (Elektrolytkonzentrate).

Wie obenerwähnt, hat man angenommen, dass bei einer Verringerung der Teilchengrösse in der Dispersionsphase
25 unter 0,01 μm die Eigenschaften der Überzüge verschlechtert werden.

Bei der Verwendung der Clusterdiamanten mit einer Teilchengrösse unter 0,01 μm nimmt jedoch die Härte, die Haftfestigkeit mit dem Werkstück, die Verschleissfestigkeit des erzeugten Überzugs wesentlich zu. Das ist damit
30 verbunden, dass die Clusterdiamanten der ausgewählten Grösse eine geringe Trägheit haben, wodurch der Stofftransport der Dispersionsphase aus dem Elektrolyt auf die zu bedeckende Oberfläche unter besonders günstigen Bedingungen vor sich geht, was die Abscheidung der Überzüge bei
35 hohen Stromdichten ermöglicht. Es wurde festgestellt, dass bei der elektrolytischen Chromabscheidung (sowie bei der chemischen und der elektrochemischen Abscheidung anderer Metalle, wie beispielsweise Kupfer, Nickel, Silber)

- 5 -

die Clusterdiamanten aufgrund ihrer hohen physikalisch-chemischen Aktivität als Kristallisationszentren (Keime) wirken, aus denen die Metallerstarrung beginnt. Infolge einer grossen Anzahl der am Prozess beteiligten Teilchen
 5 hat die Kristallisation einen mehrkeimigen massenhaften Charakter. Der entstehende Überzug hat kleine strukturelle Fragmente ohne Fernordnung in der kristallinen Struktur. Der Grösse nach sind die Chromkristallite nahe an die Diamantteilchen, was durch die röntgenografische
 10 Phasenanalyse und Elektronenmikroskopie nachgewiesen wurde. Durch die Verbindung eines praktisch trägheitslosen Stofftransports der Teilchen der Dispersionsphase und der massenhaften Chromkristallisation kommt ausserdem eine gleichmässige Abscheidung des Überzugs
 15 auf den äquipotentiellen Oberflächen zustande.

Durch eine geringe Chromkristallitgrösse (hoher Zerkleinerungsgrad der Struktur) wird die Mikrohärtigkeit der Überzüge wesentlich (um ein 1,5 bis 2,5faches) erhöht, die Verschleissfestigkeit der Überzüge um ein 2,5 bis
 20 3,0faches im Vergleich zu den Überzügen verbessert, die Diamanten mit einer Teilchengrösse von 0,01 bis 0,5 μ m als Dispersionsphase enthalten.

Ausserdem wurde es experimentell festgestellt, dass durch die Einführung der Clusterdiamanten in die Ver-
 25 chromungselektrolyte die Energieschwelle der Reduktion von Cr^{6+} bis Cr^{3+} heruntergedrückt wird, wodurch das anfängliche "Durcharbeiten" des Elektrolyts während 4 bis 6 Stunden mit beliebigen Kathoden zur Bildung von Cr^{3+} -Ionen im Elektrolyt entfällt.

30 Auf diese Weise führt die Verwendung der Clusterdiamanten zur Erzeugung von elektrochemischen Kompositionsüberzügen auf der Chrombasis zur Änderung des Bildungsmechanismus des Überzugs und zu einer wesentlichen Verbesserung seiner Eigenschaften, u.zw.:

35 - die Clusterdiamanten bilden stabile Dispersionen in Verchromungselektrolyten;

- die Clusterdiamanten fördern die Reduktion von Cr^{6+} bis Cr^{3+} , wodurch die Vorbereitung des Prozesses erleichtert und der Energieaufwand für die Prozessführung verringert

wird;

5 - durch eine kleine Masse (geringe Trägheit) der Diamantcluster wird ein wirksamer Stofftransport der Diamantteilchen an die zu bedeckende Oberfläche gewährleistet, wodurch der Betrieb mit hohen Stromdichten ermöglicht wird;

10 - infolge einer hohen physikalisch-chemischen Aktivität der Clusterdiamanten kommt eine massenhafte Chromkristallisation zustande, wodurch eine superhochdisperse Struktur des Überzugs mit erhöhter Mikrohärtigkeit und Verschleissfestigkeit entsteht;

15 - infolge der kleinen Abmessungen der Diamantcluster und der Chromkristallite wird das Mikroprofil der Oberfläche genau kopiert, wodurch die gesamte Haftfläche und als Folge die Höchstbeanspruchungen vergrössert werden, die zum Abreißen des Überzugs vom Grundmetall führen;

- eine erhöhte Überzugsgüte wird bei einem geringen Diamantengehalt von 0,3 bis 1,0 Massenprozent im Überzug erzielt, was den Prozess wirtschaftlich macht;

20 - Kompositionsüberzüge auf der Basis von Chrom und Clusterdiamanten haben eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit;

25 - durch eine niedrigere Energieschwelle der Chromreduktion, eine massenhafte Chromkristallisation auf den Clusterdiamanten, einen wirksamen Stofftransport an die zu bedeckende Werkstückoberfläche wird eine gleichmässige Abscheidung des Überzugs auf äquipotentiellen Oberflächen sichergestellt.

30 Der Gehalt an den Clusterdiamanten in Verchromungselektrolyten beträgt 5 bis 40 g/l. Eine Erhöhung des Clusterdiamantengehalts über 40 g/l führt zu einer starken Verdickung und Strukturierung der Elektrolyte, wodurch die Gasausscheidung, die Elektrolytkonvektion und der Stromdurchfluss erschwert werden. Bei einer Verringerung des Clusterdiamantengehalts im Elektrolyt unter 5g/l wird
35 die Überzugsgüte wesentlich verschlechtert. Der Gehalt an den Clusterdiamanten im Elektrolyt wird in Abhängigkeit von der Grösse und der Form der zu behandelnden Werkstücke gewählt. Für die kleinen Werkstücke mit scharfen Schneid-

- 7 -

kanten sind Elektrolyte mit einem Clusterdiamantengehalt von 15 bis 40 g/l besonders gut geeignet. Zu diesen Werkstücken zählen beispielsweise dünne Klingenwerkzeuge, Zahnbohrer, mikrochirurgische Instrumente. Durch eine
5 hohe Konzentration der Clusterdiamanten im Elektrolyt wird die elektrische Feldstärke an den scharfen Kanten der Werkstücke verringert und die Wahrscheinlichkeit der Dendritenbildung reduziert. Die Elektrolyte mit einer Konzentration der Clusterdiamanten von 5 bis 15 g/l
10 gestatten es, Oberflächen grosser Werkstücke wie Stempel, Matrizen, Hydraulikzylinderstangen, Zylinder der Verbrennungsmotore, Führungen, Getriebe- und Wechselgetriebezahnräder, andere Teile von Maschinen und Mechanismen zu verfestigen. In diesem Fall ist die
15 Elektrolytviskosität noch nicht zu hoch, und der Prozess läuft bei der natürlichen Wärmekonvektion im Elektrolyt wirksam ab.

Die Temperatur des Elektrolyts wird bei der Abscheidung der Überzüge auf der Basis von Chrom und Clusterdiamanten in Abhängigkeit von der Zweckbestimmung
20 des Werkstücks eingestellt. So bedürfen beispielsweise reibungsbeanspruchte Baugruppen, Lager, Führungen, Hydraulikzylinder, Zahnräder, der Überzüge mit einer niedrigen Reibzahl, einer hohen Verschleissfestigkeit bei
25 reduzierter Härte; die Elektrolyttemperatur wird in einem Bereich von 35 bis 50°C eingestellt. Für Schneidwerkzeug, Stempel und Matrizen, Kompressionsringe und Nockenwellen der Verbrennungsmotore, d.h. in den Fällen, wo der Überzug grossen Druck- und Scherbeanspruchungen
30 ausgesetzt wird, wird die Elektrolyttemperatur von 50 bis 70°C eingestellt.

Die Katodenstromdichte in Elektrolyten für die Abscheidung der Überzüge auf der Basis von Chrom und Clusterdiamanten wird in einem breiten Bereich in Abhängigkeit von
35 der gewünschten Struktur des Überzugs (beispielsweise lamellare oder stengelinge), von den geforderten optischen Eigenschaften des Überzugs (opal oder glänzend) sowie von den hydrodynamischen Verhältnissen des Prozesses eingestellt.

- 8 -

Bei einer freien Konvektion im Elektrolyt wird beispielsweise die Stromdichte von 40 bis 60 A/dm² und bei einer Zwangszuführung des Elektrolyts in die Zone des Überzugsauftragens und bei der mechanischen Aktivierung des abzuscheidenden Überzugs von 200 bis 600 A/dm² eingestellt.

Der Eigenschaftenkomplex der nach dem erfindungsgemässen Verfahren erzeugten Überzüge und die Einfachheit des Prozesses machen das Verfahren konkurrenzfähig gegenüber den bekannten Verfahren zum Auftragen von Überzügen, wie Abscheidung aus der Gasphase und dem Plasma, Ionen- und Detonationsspritzen, Aufschmelzen, Diffusionsverfestigung der Oberfläche mit Stickstoff, Bor, Kohlenstoff u.a.

Die Überzüge auf der Basis von Chrom und Clusterdiamanten werden zur Verfestigung der Arbeitsflächen von Werkstücken breiten Sortiments eingesetzt. Das sind Schneidwerkzeuge wie Gewindebohrer, Senker, Fräser, Metallsägeblätter, Feilen, Nadelfeilen, Zahnbohrer; Presswerkzeuge zum Kaltpressen von Metallpulver, Matrizen und Stempel zum Kalttiefziehen von Metallen, Teile von Maschinen und Mechanismen wie Zylinder, Kolbenringe, Verbrennungsmotorsteuerwellen, Hydraulikzylinder; medizinisches Instrument, Rasierklingen, Messer, Zieh-
düsen usw.

In der Tabelle 1 sind Angaben über die Verlängerung der Betriebsdauer der Werkstücke mit Überzügen auf der Basis von Chrom und Clusterdiamanten im Vergleich zu den bekannten Verfahren der Arbeitsflächenverfestigung angeführt.

Tabelle 1

Werkstück	Das bekannte Verfestigungsverfahren	Verlängerung der Betriebsdauer des erfindungsgemäss erzeugten Überzugs im Vergleich zu den bekannten Verfahren
1	2	3
Pressenausrüstung zum Kaltpressen von Metallpulver	Karbonitrierung	um ein 15 bis 90faches
Matrizen und Stempel zum Kalttiefziehen von Metallen	Verchromen	um ein 2,5 bis 4,0faches
Metallsägeblätter	Härten	um ein 4,0 bis 8,0faches
Gewindebohrer	Härten	um ein 4,0 bis 5,0faches
Gewindebohrer	Titannitrid	um ein 1,3 bis 1,5faches
Bohrer (für GFK)	Härten	um ein 10 bis 30faches
Senker (für GFK)	Härten	um das 50fache
Fräser für Schädeloperationen	Härten	um das 11fache
Zahnbohrer	Verchromen	um ein 5 bis 12faches
Verbrennungsmotorsteuerwellen	Verchromen	um ein 2 bis 2,5faches
Zylinder für Verbrennungsmotore der Sportmotorräder	Verchromen	um ein 2 bis 3faches
Matrizen und Stempel aus Kohlenstoffstahl zum Ziehen von hochfesten Stählen	Hartmetall	um ein 0,9 bis 1,0faches
Feilen, Nadelfeilen	Härten	um ein 2,5 bis 4,0faches

Das Verfahren zur Erzeugung von Kompositionsüberzügen auf der Basis von Chrom und Clusterdiamanten ist technologisch einfach und wird folgenderweise durchgeführt.

5 In einen auf die bekannte Weise hergestellten Elektrolyt wird ein 4 bis 6%iges wässriges Clusterdiamantkolloid eingeführt. Der Clusterdiamantengehalt im Elektrolyt beträgt 5,0 bis 40,0 g/l. Das zu behandelnde Werkstück, das als Katode dient, wird ins Elektrolyt-
10 bad eingetaucht, das auf die vorgegebene Temperatur vorgewärmt wird. Die Anoden werden aus Blei oder aus einer Blei-Antimon-Legierung hergestellt. Die Wanne wird aus einem elektrolytbeständigen Material beispielsweise aus Titan, Glas, Keramik oder Kunststoff gefertigt. Vor
15 der Inbetriebnahme wird der Elektrolyt mechanisch oder durch Gasblasen beispielsweise mit Druckluft umgerührt. Im weiteren wird das Zwangsumrühren nicht durchgeführt. Die Suspensionsstabilität der Clusterdiamanten im Elektrolyt ist durch deren Eigenschaften sowie durch die Gas-
20 ausscheidung an der Anode und der Katode und die Wärme-konvektion des Elektrolyts bedingt.

Die Dicke der aufzutragenden Überzüge wird in Abhängigkeit von der Zweckbestimmung des Werkstücks eingestellt. Sie kann beispielsweise 0,02 bis 0,06 μm
25 für Radierklingen, 0,5 bis 5,0 μm für Schneidwerkzeug, 10,0 bis 50,0 μm für Pressenausrüstung, 80,0 bis 200,0 μm für Verbrennungsmotorzylinder und über 200,0 μm für regenerierbare Teile von Maschinen und Mechanismen betragen.

30 Vorzugsweise wird der Elektrolyt aus einem Konzentrat hergestellt, das zum Erreichen der Arbeitskonzentration des Elektrolyts mit Wasser verdünnt wird. Das Konzentrat gestattet es, den Transport und die Lagerung der Elektrolyte mit Clusterdiamanten zu vereinfachen.

35 Während des Betriebs des Bades mit den Clusterdiamanten wird die Analyse und die erforderliche Korrektur seiner Zusammensetzung durchgeführt. Zum Auftragen der Überzüge auf Werkstücke komplizierter Form werden

5 Anoden und Schirmbleche eingesetzt, die auf die bekannte Weise gefertigt werden. Die Vorbereitung der Werkstücke zum Auftragen der Überzüge, u.zw. die mechanische Bearbeitung, Entfetten, Beizen, Entfernen der Oxidfilme, wird ebenfalls auf die bekannte Weise durchgeführt.

10 Zur besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung werden konkrete Durchführungsbeispiele angeführt. Die nachstehend angegebenen Zusammensetzungen der Elektrolyte schliessen die Möglichkeit nicht aus, dass in diese verschiedene Zusätze beispielsweise zur Verringerung der Oberflächenspannung des Elektrolyts oder der Verdampfung eingeführt werden. Es ist zu berücksichtigen, dass derarti-

15 ge Zusätze mit den Clusterdiamanten zusammenwirken und zur Bildung von Fraktalclustern, zur Koagulation und Sedimentation der Diamanten führen können, wodurch die Wirksamkeit des Prozesses und die Überzugsgüte beeinträchtigt werden.

Beispiel 1.

20 Im destillierten Wasser werden 250,0 g/l Chromanhydrid, 2,5 g/l Schwefelsäure aufeinanderfolgend gelöst und das 6%ige wässrige Clusterdiamantenkolloid mit einer Diamantteilchengrösse von 0,001 bis 0,01 μ m wird eingeführt. Die Menge des Clusterdiamanten im Elektrolyt beträgt 5 g/l. Der hergestellte Elektrolyt wird in eine dampf-, heisswasser- oder elektrisch-beheizte Wanne gegossen. Der Elektrolyt wird auf eine Temperatur von 35°C erwärmt. In die Wanne werden Anoden eingehängt, das zu behandelnde Werkstück dient als Katode. Bei der Behandlung der Werkstücke komplizierter Form werden spe-

25 30 zielle Anoden und Schirmbleche eingesetzt.

Das Werkstück wird sorgfältig gereinigt, in bekannten chemischen und/oder elektrochemischen Bädern entfettet, gespült und an die elektrische Schiene der Katode angeschlossen.

35

Es werden genormte Gleichstromquellen mit Spannungs- und Stromregelung sowie mit Stromumpolung eingesetzt.

Die Werkstücke werden in den Elektrolyt eingebracht,

auf die Elektrolyttemperatur erwärmt, der Strom mit negativer Polung und einer Stärke von 30 A/dm^2 für wird für 30 s eingeschaltet, dann wird der Strom mit positiver Polung und einer Stärke von 60 A/dm^2 während 15 s angelegt und der Strom mit positiver Polung und mit einer Stärke von 30 A/dm^2 eingeschaltet. Die Abscheidungs-
 5 geschwindigkeit des Überzuges beträgt 1,0 bis $1,0 \mu\text{m/min}$.

Die Mikrohärtigkeit des Überzugs, gemessen nach der Methode der Eindrückung einer Naturdiamantpyramide mit einem Spitzenwinkel von $108,9^\circ$ Grad, betrug 650 kp/mm^2 .
 10

Beispiele 2 bis 5.

Die Überzüge werden gemäss Beispiel 1 erzeugt. Die Menge der Clusterdiamanten im Elektrolyt beträgt 10, 20, 30, 40 g/l respektiv. Dabei beträgt die mittlere Mikrohärtigkeit der erzeugten Überzüge 840, 1130, 1206, 1030 kp/mm^2 respektiv.
 15

Beispiele 6 bis 8

Die Überzüge werden gemäss Beispiel 1 erzeugt. Die Clusterdiamanten werden in einer Menge von 15 g/l genommen. Der Elektrolyt hat eine Temperatur von $45, 55, 70^\circ\text{C}$ respektiv. Dabei beträgt die mittlere Mikrohärtigkeit der erzeugten Überzüge $1020, 1410, 1280 \text{ kp/mm}^2$ respektiv.
 20

Beispiel 9

Im destillierten Wasser werden 250 g/l Chromanhydrid, 0,5 g/l Schwefelsäure gelöst, 6 g/l Bariumsulfat, 20 g/l Kaliumfluorosilikat und das 4%ige wässrige Clusterdiamantenkolloid werden eingeführt. Die Clusterdiamantenmenge beträgt 15 g/l.
 25

Der hergestellte Elektrolyt wird auf eine Temperatur von $55 \pm 2^\circ\text{C}$ erwärmt und während 15 min auf die bekannte Weise umgerührt, um einen Teil der schwerlöslichen Komponenten, u.zw. Kaliumfluorosilikat und Bariumsulfat, in die Lösung überzuführen. Sämtliche nachfolgende Operationen werden gemäss Beispiel 1 durchgeführt. Die Katodenstromdichte beträgt 60 A/dm^2 , der Strom mit negativer Polung - 90 A/dm^2 . Die Abscheidungs-
 30 geschwindigkeit des Überzugs beträgt 1,1 bis $1,3 \mu\text{m/min}$. Die Überzugseigenschaften sind in der Tabelle 2 angeführt.

Beispiele 10 bis 14

Die Überzüge werden gemäss Beispiel 9 erzeugt.

Der Gehalt an den Clusterdiamanten im Elektrolyt betrug 2, 4, 10, 20 40 g/l respektiv. Die Überzugseigen-

5

schaften sind in der Tabelle 2 angeführt. Die Verschleissfestigkeit der Überzüge wurde auf einer Reibmaschine nach der Backe-Rolle-Methode unter Tropfenzuführung von niedrigviskosem Öl geprüft.

10

Die Reibfläche beträgt 1 cm^2 , die Reibflächenbelastung - 100 kp.

15

Die Prüfdauer beträgt 100 Stunden, die Gleitgeschwindigkeit in der Kontaktstelle - 0,8 m/s. Die Backe und die Rolle sind aus Stahl mit einem Chromgehalt von 4% Massenprozent gefertigt. Die Überzüge werden auf die Backe aufgetragen. Die Rolle wirkt als Gegenkörper.

Durch die Verwendung der Clusterdiamanten gemäss den obenangeführten Beispielen wird der abrasive Verschleiss des Gegenkörpers herabgesetzt, die Reibzahl und die Temperatur in der Reibungszone nehmen ab.

20

Beispiel 15

25

Im destillierten Wasser werden gemäss Beispiel 9 225 g/l Chromanhydrid gelöst, 6 g/l Strontiumsulfat, 20 g/l Kciumfluorosilikat und Clusterdiamanten werden eingeführt. Die Prozessdaten werden ebenfalls gemäss Beispiel 9 eingestellt. Der genannte Elektrolyt hat eine geringere Ätzwirkung im Vergleich zu den Elektrolyten gemäss den Beispielen 1 und 9. Er wird vorzugsweise für Werkstücke aus Aluminium und seinen Legierungen sowie für Werkstücke kleiner Abmessungen, für Werkstücke mit scharfen Kanten, wie Klingen, Nadeln, Kleinbohrer, Zahnbohrer verwendet. Die Mikrohärtigkeit und Verschleissfestigkeit der Überzüge sind äquivalent mit denen gemäss Beispiel 9.

30

Tabelle 2

Vergleichswerte der Überzüge

Überzug	Diamanten- gehalt im Elektro- lyt, g/l	Verschleissfestig- keit ----- Verschl. des Über- zugs, μm	Verschl. des Ge- genkör- pers, μm	Reib- zahl	Mikro- härte, kp/mm ²	Tempe- ratur in der Rei- bungs- zone, °C
Chrom ohne Dispersions- phase	-	20,2	27,0	0,15	610	185
Chrom mit Diamanten 0,01 bis 0,50 μm	15	5,6	47,0	0,24	790	170
Chrom mit den Cluster- diamanten	2 (Beispiel 10)	8,9	29,0	0,14	710	165
	4 (Beispiel 11)	4,8	26,5	0,10	920	165
	10 (Beispiel 12)	2,9	25,4	0,09	1480	160
	15 (Beispiel 9)	2,0	24,0	0,09	2100	155
	20 (Beispiel 13)	5,3	30,4	0,13	1900	175
	40 (Beispiel 14)	7,7	27,2	0,14	1630	180

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Erzeugung von Kompositionsüberzügen auf der Chrombasis kann auf verschiedenen Gebieten der Technik beispielsweise und insbesondere im Maschinenbau zur Erhöhung der Standzeit und Zuverlässigkeit von Schneidwerkzeug, Pressenausrüstung, Ziehmatrizen für Metall, Teilen von Maschinen und Mechanismen Anwendung finden.

PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Erzeugung von Kompositionsüberzügen auf der Chrombasis durch die elektrochemische Abscheidung aus einem Verchromungselektrolyt, der eine Diamant-
5 teilchentrübe enthält, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass als Diamantteilchen kolloidale Clusterteilchen mit einer Grösse von 0,001 bis 0,01 μm in einer Menge von 5 bis 40 g/l verwendet werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/SU 88/00230

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
IPC ⁴ C25D 15/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC ⁴	C25D 15/00, 15/02	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	R.S. Saifullin "Neorganicheskie kompozitsionnye materialy" 1983, Khimia (Moscow) see pages 19, 20, 176, 214	1
Y	GB, B, 1391001 (ERNST WINTER & SOHN) 16 April 1975 (16.04.75) see example 4 (cited in the description)	1
A	GB, B, 1534448 (RICHARD KEITH WIAND) 6 December 1978 (06.12.78) see claims 1, 7	1
A	US, A, 4369098 (BARRISTO, LTD.) 18 January 1983 (18.01.83) see the abstract, claim 1	1
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
30 March 1989 (30.03.89)	5 May 1989 (05.05.89)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
ISA/SU		