

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 651 071 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94116862.7**

51 Int. Cl.<sup>6</sup>: **C23C 28/00, C25D 3/58**

22 Anmeldetag: **26.10.94**

30 Priorität: **27.10.93 DE 4336664**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**03.05.95 Patentblatt 95/18**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE FR GB LI**

71 Anmelder: **DEMETRON GmbH**  
**Leipziger Strasse 10**  
**D-63450 Hanau (DE)**

72 Erfinder: **Schenzel, Heinz-Günther, Dr.(Ing.)**  
**Starenweg 14**  
**D-73540 Heubach (DE)**  
Erfinder: **Engert, Thomas (Dipl.-Ing.)**  
**Brühlstrasse 9**  
**D-73540 Heubach (DE)**  
Erfinder: **Beck, Uwe, Dr.rer. nat.(Dipl.-Phys.)**  
**Zeppelinstrasse 175/24**  
**D-14471 Potsdam (DE)**  
Erfinder: **Reiners, Georg, Prof. Dr. rer.**  
**nat.(Dipl.-Phys.)**  
**Sven-Hedin-Platz 14**  
**D-14163 Berlin (DE)**

74 Vertreter: **Weber, Wolfgang**  
**Degussa AG**  
**Fachbereich Patente**  
**Postfach 1345**  
**D-63403 Hanau (DE)**

54 **Verfahren zur Herstellung von Werkstücken mit verschleissfesten Überzügen.**

57 Werkstücke aus nichtkorrosionsbeständigen Metallen werden mit einer durch PVD aufgetragenen Schicht aus Nitriden, Carbiden, Boriden, Oxiden oder Siliziden der Elemente der 4. bis 6. Nebengruppe versehen, nachdem zuvor eine korrosionsbeständige Zwischenschicht aufgebracht wurde. Als korrosionsbeständig und edel hat sich eine Schicht aus einer Kufer-Zinnlegierung mit 45 bis 80 % Kupfer, 10 bis 55 % Zinn und 0 bis 15 % Zink erwiesen, die außerdem keine Hautallergie hervorruft.

EP 0 651 071 A1

Die Erfindung betrifft im Verfahren zur Herstellung von Werkstücken und Gegenständen aus nichtkorrosionsbeständigen Metallen und Metallegierungen, die mit verschleißfesten, nichtmetallischen Überzügen von Nitriden, Carbiden, Boriden, Oxiden oder Siliziden der Elemente der 4. bis 6. Nebengruppe des Periodensystems beschichtet sind, und bei denen zwischen der Werkstückoberfläche und dem Überzug eine korrosionsbeständige Zwischenschicht angeordnet ist.

Für technische und dekorative Anwendungen werden zunehmend Werkstücke und Gegenstände aus Metallen und Metallegierungen, die wenig korrosionsbeständig sind, mit harten, verschleißfesten und zum Teil auch dekorativen Überzügen aus Nitriden, Carbiden, Boriden, Oxiden und Siliziden der Elemente der 4. bis 6. Nebengruppe des Periodensystems versehen, wie beispielsweise Titan, Zirkonium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram. Das Aufbringen dieser Überzüge erfolgt nach dem sogenannten PVD-Verfahren (physical vapour deposition). Bevorzugt werden Schichten aus Titannitrid und Titancarbid.

Die so hergestellten Überzüge haben allerdings den Nachteil, daß sie spröde, porös und mikrorissig sind. Aufgrund ihres stengelartigen Wachstums weisen diese Schichten eine hohe sogenannte Pin-hole-Dichte auf. Dadurch bieten sie keinen guten Korrosionsschutz für das darunterliegende Material, zumal diese Schichten sich elektrochemisch inert verhalten, so daß die unedleren Unterlagen korrosiv aufgelöst werden.

Aus der DE-PS 38 09 139 ist es bekannt, zwischen der Werkstückeoberfläche und dem PVD-Überzug eine korrosionsbeständige, dichte Schicht aus einer Palladium-Nickellegierung anzuordnen. Diese Schicht verhindert einen Korrosionsangriff durch den porösen PVD-Überzug auf das nichtkorrosionsbeständige Unterlagematerial. Außerdem hat eine Palladiumnickelschicht den Vorteil, daß sie fast so edel wie die PVD-Schicht ist und daher auch elektrochemisch kaum angegriffen wird. Andererseits haben solche Schichten jedoch den Nachteil, daß sie Nickel enthalten, das als Auslöser von Allergien wirken kann. Auch das Palladium kann in machen Fällen Allergien auslösen. Für Gegenstände und Werkstücke, die mit der menschlichen Haut in Kontakt kommen können, ist man daher bestrebt, auf Nickel und wenn möglich auch auf Palladium als Legierungsbestandteile zu verzichten.

In der nicht voreröffentlichten DE-OS 42 17 612 werden metallische Werkstücke und ihre Herstellung beschrieben, die mit einer korrosionsbeständigen Unterschicht aus Kupfer-Zinn-Legierungen und einer verschleißfesten Oberschicht versehen sind, die aus Metallen, wie Chromstahl, Molybdän oder Mangan, oder Oxide, Carbide oder ande-

re Hartstoffe enthaltenden Materialien besteht. Ihre Aufbringung erfolgt ausschließlich durch thermische Spritzverfahren, wie Flamspritzen.

Die Verwendung von galvanisch aufgetragenen Kupfer-Zinn-Legierungen als korrosionsbeständige Überzüge ist auch aus "Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 12, Seite 190 bis 194" bekannt.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Werkstücken und Gegenständen aus nichtkorrosionsbeständigen Metallen und Metallegierungen zu entwickeln, die mit verschleißfesten, nichtmetallischen Überzügen von Nitriden, Carbiden, Boriden, Oxiden oder Siliziden der Elemente der 4. bis 6. Nebengruppe des Periodensystems beschichtet sind und bei denen zwischen der Werkstückoberfläche und dem Verschleißüberzug eine korrosionsbeständige Zwischenschicht angeordnet ist, wobei die Zwischenschicht nickel- und palladiumfrei sein sollte, eine der Verschleißschicht vergleichbares elektrochemisches Potential aufweisen und korrosionsbeständig sein sollte. Außerdem sollte diese Zwischenschicht aus galvanischen Bädern abscheidbar sein und einebnend wirken.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß auf die Gegenstände zuerst galvanisch eine Zwischenschicht aus einer Kupfer-Zinnlegierung mit 45 bis 80 Gew. % Kupfer, 10 bis 55 Gew.% Zinn und 0 bis 15 Gew.% Zink und anschließend die Verschleißschicht mittels eines PVD-Verfahrens aufgebracht wird.

Vorzugsweise bringt man als Zwischenschicht Legierungen auf, die aus 45 bis 65 Gew.% Kupfer und 35 bis 55 Gew.% Zinn, oder aus 50 bis 80 Gew.% Kupfer, 10 bis 35 Gew.% Zinn und 1 bis 15 Gew.% Zink bestehen.

Diese Schichten sind sehr korrosionsbeständig und besitzen ein elektrochemisches Potential, das dem von Messing- und Bronzelegierungen nahekommt, die häufig als Unterlagewerkstoffe verwendet werden. Außerdem besitzen sie eine hohe Härte von etwa 600 HV und bieten daher einen guten Übergang zwischen den PVD-Schichten (1000-1500 HV) und dem Unterlagewerkstoff. Weichere Zwischenschichten, wie auch Palladium-Nickel, begünstigten ein Abplatzen der PVD-Schichten bei mechanischer Beanspruchung.

Kupfer-Zinn-Legierungsschichten lassen sich preiswert auf praktisch allen Unterlagewerkstoffen galvanisch abscheiden, wobei man auch bei komplizierten Geometrien geschlossene Schichten mit gleichmäßigen Schichtdicken erhält. Bewährt haben sich hierfür Bäder, wie sie in der DE-PS 33 39 541 beschrieben sind. Sie enthalten 1 bis 60 g/l Kupfer als Kupfercyanid, 7 bis 30 g/l Zinn in Form von Alkalistannat, 0,1 bis 100 g/l eines Komplexbildners, 1 bis 50 g/l freies Alkalicyanid, 1 bis 50

g/l Alkalihydroxid, bis zu 50 g/l Alkalicarbonat und 0,05 bis 5 g/l einer organischen Fettsäureverbindung oder eines Naphthols.

Beschichten lassen sich hiermit praktisch alle metallischen Werkstoffe, wie beispielsweise Aluminium, Kupfer, Stahl, Zink, Nickel, bzw. Aluminium-, Kupfer- und Nickellegierungen. Bevorzugt verwendet man als Unterlagewerkstoff Messing.

Die Zwischenschichten werden vorzugsweise mit einer Schichtdicke zwischen 0,1 und 10 µm aufgebracht.

Neben der Sicherung des Korrosionsschutzes können die Kupfer-Zinn- oder Kupfer-Zinn-Zink-Schichten auch die Funktion der Einebnung und Glanzbildung übernehmen. Zur Erzielung der Einebnung und Glanzbildung wird dabei bevorzugt eine Kupfer-Zinn-Zink-Schicht eingesetzt. Üblicherweise werden zur Einebnung und Glanzbildung von Gestellware sonst saure Kupferelektrolyte verwendet. Bei Trommelware ist mit den sauren Kupferelektrolyten nur eine Einebnung aber keine Glanzbildung erzielbar. Mit einem Elektrolyten zur Abscheidung von Kupfer-Zinn-Zink-Schichten ist eine Einebnung und Glanzbildung sowohl bei Gestellware als auch bei Trommelware möglich.

Zur Verbesserung der Anbindung der durch PVD-Verfahren aufgetragenen Hartstoffschicht an die Kupfer-Zinn- oder Kupfer-Zinn-Zink-Schicht können die Kupfer-Zinn- oder Kupfer-Zinn-Zink-Schichten galvanisch mit einer 0,1 µm dicken Goldschicht überzogen sein.

Folgende Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern:

1. Polierte Stahlknöpfe werden wässrig alkalisch vorgereinigt, elektrolytisch entfettet, in einer Mineralsäure dekapiert und galvanisch mit einer Kupfer-Zinn-Schicht mit unterschiedlichen Schichtdicken (1 µm, 2 µm, 3 µm, 5 µm) beschichtet. Anschließend werden die Schichten mit dem Ferroxy-Test, bzw. mit dem Dimethylglyoxim-Test auf Poren geprüft. Ab einer Schichtdicke von 3 µm rufen beide Lösungen keine Verfärbung der Oberflächen mehr hervor, d.h. sie weisen keine Poren nach. Zur Abscheidung der Kupfer-Zinnschichten (55 Cu, 45 Sn) werden galvanische Bäder eingesetzt, die 5 bis 10 g/l Kupfer als Kupferzyanid, 15 bis 30 g/l Zinn als Stannat 30 bis 50 g/l Kaliumcyanid und 5 bis 25 g/l Kaliumhydroxid enthalten. Die Abscheidung erfolgte bei 50 bis 60 °C mit Stromstärken von 2 bis 4 A/dm<sup>2</sup>.

2. Polierte Messingbleche werden wässrig alkalisch vorgereinigt, elektrolytisch entfettet, in einer Mineralsäure dekapiert und direkt mit einer 3 µm dicken Kupfer-Zinn-Schicht (gemäß Beispiel 1) galvanisch beschichtet. Anschließend werden die beschichteten Bleche einem Kesternich-Test (DIN 50018) von 5 Runden mit 0,2 l

SO<sub>2</sub> unterzogen. Die Schichten zeigen sowohl auf der Oberfläche (REM-Aufnahme) als auch im Querschliff keinen Korrosionsangriff.

3. Messingbleche und Messinghülsen werden wässrig alkalisch vorgereinigt, elektrolytisch entfettet, in einer Mineralsäure dekapiert und zur Einebnung und Glanzbildung galvanisch mit einer 10 µm dicken Kupfer-Zinn-Zink-Schicht (60 Cu, 35 Sn, 5 Zn) überzogen. Auf diese Schicht wird eine 3 µm dicke Kupfer-Zinn-Schicht (55 Cu, 45 Sn) als funktionelle Korrosionsschutzschicht aufgebracht. Anschließend werden die beschichteten Bleche einem Kesternich-Test (DIN 50018) von 5 Runden mit 0,2 l SO<sub>2</sub> wie im Beispiel 2 unterzogen. Die Schichten zeigen wie im Beispiel 2 keinen Korrosionsangriff.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Werkstücken und Gegenständen aus nichtkorrosionsbeständigen Metallen und Metallegierungen, die mit verschleißfesten, nichtmetallischen Überzügen von Nitriden, Carbiden, Boriden, Oxiden oder Siliziden der Elemente der 4. bis 6. Nebengruppe des Periodensystems beschichtet sind, und bei denen zwischen der Werkstückoberfläche und dem Überzug eine korrosionsbeständige Zwischenschicht angeordnet ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf die Gegenstände zuerst galvanisch eine Zwischenschicht aus einer Kupfer-Zinnlegierung mit 45 bis 80 Gew.% Kupfer, 10 bis 55 Gew.% Zinn und 0 bis 15 Gew.% Zink und anschließend die Verschleißschicht mittels einer PVD-Verfahrens aufgebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Zwischenschicht eine Kupfer-Zinnlegierung mit 45 bis 65 Gew.% Kupfer und 35 bis 55 Gew.% Zinn galvanisch aufgebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Zwischenschicht eine Legierung aus 50 bis 80 Gew.% Kupfer 10 bis 35 Gew.% Zinn und 1 bis 15 Gew.% Zink galvanisch aufgebracht wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Verschleißschicht Titannitrid oder Titancarbid aufgebracht wird.



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 11 6862

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                         | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                              | Betrifft<br>Anspruch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | KLASSIFIKATION DER<br>ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                 | FR-A-2 688 234 (SARTHOISE REVETEMENTS ELECTROLYTIQUES) 10. September 1993<br>* Seite 2, Zeile 7 - Zeile 19 *                                                     | 1-4                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | C23C28/00<br>C25D3/58                      |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                 | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 012, no. 446 (C-546) 24. November 1988<br>& JP-A-63 171 867 (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD) 15. Juli 1988<br>* Zusammenfassung *   | 1-4                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                 | WO-A-90 02218 (MULTI-ARC GMBH) 8. März 1990<br>* Anspruch 1 *                                                                                                    | 1-4                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                 | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 015, no. 496 (C-0894) 16. Dezember 1991<br>& JP-A-03 215 658 (CITIZEN WATCH CO LTD) 20. September 1991<br>* Zusammenfassung *  | 1-4                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                 | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 010, no. 310 (C-379) 22. Oktober 1986<br>& JP-A-61 119 668 (SEIKO INSTR & ELECTRONICS LTD) 6. Juni 1986<br>* Zusammenfassung * | 1-4                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | C23C<br>C25D                               |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                            |
| Recherchenort<br>DEN HAAG                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                  | Abschlußdatum der Recherche<br>23. Januar 1995                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Prüfer<br>Ekhult, H                        |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |                                                                                                                                                                  | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>.....<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                            |