

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 264 009 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
01.12.2004 Patentblatt 2004/49

(51) Int Cl.7: **C25D 5/30**, C25D 3/20,
C25D 3/56, C22C 38/00

(21) Anmeldenummer: **01929243.2**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2001/000944

(22) Anmeldetag: **07.03.2001**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2001/066830 (13.09.2001 Gazette 2001/37)

(54) **VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN EINER METALLSCHICHT AUF LEICHTMETALLOBERFLÄCHEN**

METHOD FOR APPLYING A METAL LAYER TO A LIGHT METAL SURFACE

PROCEDE POUR APPLIQUER UNE COUCHE METALLIQUE SUR DES SURFACES DE METAUX
LEGERES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

• **WÜNSCHE, Mathias**
16341 Zepernick (DE)

(30) Priorität: **09.03.2000 DE 10013298**

(74) Vertreter: **Effert, Bressel und Kollegen**
Radickestrasse 48
12489 Berlin (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.12.2002 Patentblatt 2002/50

(56) Entgegenhaltungen:

(73) Patentinhaber: **ATOTECH Deutschland GmbH**
10553 Berlin (DE)

| | |
|-------------------------|------------------------|
| EP-A- 0 624 662 | EP-A- 0 861 699 |
| DE-A- 19 653 210 | US-A- 3 086 927 |
| US-A- 4 101 389 | US-A- 4 533 441 |
| US-A- 4 629 659 | US-A- 4 746 412 |

(72) Erfinder:
• **MEYER, Heinrich**
14109 Berlin (DE)

EP 1 264 009 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

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen einer Metallschicht auf Oberflächen von Leichtmetallen, insbesondere auf Oberflächen von Aluminium, Magnesium und deren Legierungen, Anwendungen des Verfahrens zum Beschichten von Zylinderlaufflächen von Verbrennungsmotoren und von rotationssymmetrischen Teilen mit Schichten mit sehr hoher Verschleißbeständigkeit, insbesondere von Ventilen, Düsen und anderen Teilen von Hochdruckeinspritzsystemen für Kraftfahrzeugmotoren.

[0002] Zur Beschichtung von Leichtmetallen, insbesondere von Aluminium, Magnesium und deren Legierungen, wurden in der Vergangenheit erhebliche Anstrengungen unternommen, um die gewünschten Oberflächeneigenschaften dieser Metalle für die in Betracht kommenden Anwendungen zu optimieren. Diese Metalle sind relativ weich und weisen im allgemeinen nur ungenügende tribologische und Korrosionseigenschaften auf, so daß deren Einsatzgebiete ohne weitere Oberflächenvergütung sehr begrenzt sind, es sei denn, es werden spezielle und entsprechend teure Legierungen, beispielsweise supereutektisches AlSi, verwendet. Insbesondere im Automobilbau besteht seit einiger Zeit großes Interesse, Leichtmetalle zur Gewichtsersparnis einzusetzen, um den Kraftstoffverbrauch zu senken. Beispielsweise werden Motorblöcke aus diesem Material gefertigt. Hierbei erfordern insbesondere die Zylinderlaufflächen besondere Maßnahmen, um die Spezifikationen zu erfüllen. Daher mußten Oberflächenvergütungsverfahren gefunden werden, mit denen die gewünschten Eigenschaften eingestellt werden können.

[0003] W.Paatsch gibt hierzu in Metalloberfläche, Band 51 (1997), Seiten 678-682 an, daß Aluminiumwerkstoffe u. a. mit auf galvanotechnischem Wege aufgetragenen Nickel/Phosphor-Schichten und Nickelschichten, bei denen Hartstoffe als Dispersion in die Schicht eingelagert sind, beispielsweise mit Siliziumcarbid als dispergiertem Stoff, in geeigneter Weise vergütet werden können, so daß die Oberflächeneigenschaften des Leichtmetalles den Anforderungen für Zylinderlaufflächen in Verbrennungsmotoren genügen. Diese Schichten verleihen den Oberflächen eine zum Teil gute Korrosionsbeständigkeit und einen hohen Verschleißschutz. Alternativ können gute Verschleißigenschaften auch mit Hartchromschichten auf den Leichtmetalloberflächen, gegebenenfalls nachbehandelt durch ein Plasma-Nitrierungsverfahren, erreicht werden. Alternativ können auch thermische Spritzverfahren eingesetzt werden, beispielsweise das Pulver- oder das Drahtspritzverfahren. Um eine ausreichende Haftfestigkeit auf den Zylinderlaufflächen der mit diesen Verfahren abgeschiedenen Schichten zu erreichen, muß die Energie der aufgespritzten Teilchen möglichst hoch sein. Daher werden das Detonationsspritzen und die HVOF- (High Velocity Oxygen Fuel)-Technik eingesetzt. Beispielsweise können Wolframcarbid-Teilchen in einer Metallmatrix, beispielsweise in einer Kobalt- oder Kobalt/Chrom-Schicht, auf die Oberflächen aufgebracht werden, so daß eine sehr haftfeste und insbesondere gegen Korrosion besonders beständige Schicht gebildet wird. Mit dem Plasmaspritzen können auch Wolframcarbid-Schichten hergestellt werden, die ein sehr gutes tribologisches Verhalten aufweisen.

[0004] Die genannten Schichten weisen je nach Herstellungsverfahren jedoch unterschiedliche Nachteile auf: Zum Teil ist die Herstellung dieser Schichten außerordentlich aufwendig und damit teuer, so daß sie für eine Massenanwendung wie im Automobilbau nicht geeignet ist (beispielsweise Detonationsspritzen und HVOF-Technik). Die beschriebenen galvanotechnisch abgeschiedenen Nickel/Phosphor-Schichten weisen keine ausreichend guten tribologischen Eigenschaften auf. Dasselbe gilt für die erwähnten Siliziumcarbid-Dispersionsschichten. Letztere haben sich als Beschichtung von Zylinderlaufflächen nicht bewährt, da die Notlaufeigenschaften des Motors, d.h. dessen Eignung, ein vorübergehendes Abreißen des Ölfilmes auf den Laufflächen ohne Beschädigung zu überstehen, in diesem Falle nicht befriedigend waren. Das lag an einer unbefriedigenden Korrosionsresistenz der Schichten bei dauernd zu niedriger Öltemperatur und/oder gegen stark Schwefel enthaltende Kraftstoffe und an den damit verbundenen mangelhaften Verschleißigenschaften.

[0005] Ein alternatives Beschichtungssystem ist in DE 196 53 210 A1 angegeben. Es handelt sich hierbei um korrosionsbeständige Eisenschichten, die 0,02 bis 0,5 Gew.-% Stickstoff enthalten. Es wird angegeben, daß diese Schichten auf galvanotechnischem Wege auf Aluminium und dessen Legierungen abgeschieden werden können. Als Anwendung von derartigen Schichten wird beispielhaft die Beschichtung der Innenseiten von Aluminiumzylindern von Verbrennungsmotoren angegeben. Zur Abscheidung der Schichten wird ein Eisen(II)-Ionen enthaltendes Abscheidungsbad eingesetzt und die Schicht elektrolytisch unter Verwendung einer aus Eisen bestehenden Anode oder vorzugsweise unter Verwendung einer unlöslichen Anode abgeschieden, die aus einem Film aus einem Oxid von Ruthenium, Iridium, Tantal, Wolfram, Rhodium, Kobalt oder Mangan aufweisenden Titanplatte besteht.

[0006] Eine weitere Beschichtungsmethode ist in US-A-5,368,719 angegeben. In diesem Falle werden Eisenschichten mittels galvanotechnischer Verfahren auf Kolben von Verbrennungsmotoren aus Aluminium oder dessen Legierungen abgeschieden. Hierzu wird ein Eisen(II)-sulfat enthaltendes Bad eingesetzt. Für die Anoden werden Graphit, Blei, Platin und Titan als Materialien verwendet.

[0007] In US-A-4,746,412 wird ein Bad zur Abscheidung von Eisen/Phosphor-Legierungsschichten offenbart. Derartige Bäder enthalten Eisen(II)-Ionen, hypophosphorige Säure, ein Hypophosphit, phosphorige Säure oder ein Orthophosphit und gegebenenfalls Borsäure oder Aluminiumchlorid. Die erhaltenen Schichten weisen einen Phosphorgehalt von 0,1 bis 9,9 Gew.-% auf. Die Schichten werden beispielsweise auf die Innenwände von Kolben von Verbren-

nungsmotoren aufgebracht. Die Schichten haben nach den Angaben in diesem Dokument gute tribologische Eigenschaften.

[0008] In vielen Fällen ist die industrielle Prozeßfähigkeit der zur Abscheidung eingesetzten Bäder in der Massenfertigung trotz großer Fortschritte auf diesem Gebiet bisher nicht zufriedenstellend. Beispielsweise müssen gleichmäßig dicke Funktionsschichten mit geringem Aufwand auf die Innenwände der Zylinder aufgebracht werden können, wobei auch die Reproduzierbarkeit und Konstanz der gewünschten Schichtdicke von besonderer Bedeutung ist. Auch die Haftfestigkeit der auf die Leichtmetalloberflächen aufgetragenen Funktionsschichten erfüllen nicht in allen Fällen die Spezifikationen. Dies gilt vor allem für die mit der Plasmaspritzmethode aufgetragenen Schichten. Ferner besteht auch bei Anwendung galvanotechnischer Verfahren zur Abscheidung von Eischichten das Problem, daß die für eine qualitativ einwandfreie Massenfertigung erforderliche Konstanz der Bedingungen bei der Verfahrensführung nur unter erheblichen Anstrengungen erreichbar ist. Trotz umfassender Überwachungs- und Steuerungsmethoden zur Verfahrensführung ist es bisher nicht gelungen, eine Feineinstellung zur dauernden Konstanz der Verfahrensparameter zu gewährleisten, so daß Qualitätsschwankungen der abgeschiedenen Schichten nicht problemlos gelingt. Hinweise auf diese Probleme und deren Lösung sind in den angegebenen Dokumenten nicht gegeben.

[0009] Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die Nachteile der bekannten Beschichtungsverfahren zu vermeiden und insbesondere ein Verfahren zu finden, mit dem Funktionsschichten auf den Leichtmetalloberflächen gebildet werden, die zum einen hinsichtlich der für bestimmte Anwendungen erforderlichen Verschleißeigenschaften, der Korrosionsbeständigkeit sowie der Haftfestigkeit der Schichten auf den Oberflächen die gewünschten Spezifikationen erfüllt. Vor allem soll das Verfahren in der industriellen Massenfertigung eingesetzt werden können. Hierzu soll es leicht überwachbar sein, so daß die Notwendigkeit laufender Analysen und ständiger Nachdosierung von Chemikalien zur Badzusammensetzung nicht besteht. Außerdem sollen die Eigenschaften der mit dem Verfahren abscheidbaren Schichten nur in einem engen Toleranzbereich schwanken, ohne daß es einer aufwendigen Überwachungs- und Steuerungstechnik bedarf. Vielmehr soll das Verfahren ein möglichst großes Automatisierungspotential aufweisen. Mit dem Verfahren soll es insbesondere auch möglich sein, in reproduzierbarer Weise derartige Funktionsschichten auf Zylinderlaufflächen von Verbrennungsmotoren in gleichmäßiger Dicke abzuscheiden.

[0010] Gelöst wird dieses Problem durch das Verfahren nach Anspruch 1 und die Anwendung nach Anspruch 7. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0011] Es hat sich herausgestellt, daß galvanotechnisch abgeschiedene Eischichten als Funktionsschichten auf den Leichtmetallen gute funktionelle Eigenschaften aufweisen. Eisen enthaltende Funktionsschichten sind in idealer Weise geeignet, die Anforderungen an Zylinderlaufflächen von Verbrennungsmotoren und von anderen gegen Verschleiß hoch beanspruchten Teilen, wie Teilen von Hochdruckeinspritzsystemen für Verbrennungsmotoren, zu erfüllen. Grundsätzlich besteht in diesem Falle jedoch das Problem, daß die zur Verfügung stehenden Abscheidebäder für einen industriellen Produktionseinsatz nicht die erforderliche Prozeßfähigkeit aufweisen. Insbesondere müssen die Beschichtungsparameter, beispielsweise die Badzusammensetzung, leicht überwachbar sein und über längere Zeit in engen Grenzen konstant gehalten werden können. Dies ist bei den bekannten Verfahren nicht der Fall. Außerdem leiden alle elektrolytischen Metallisierungsverfahren darunter, daß die abgeschiedenen Metallschichten auf komplexen Metallteilen nicht problemlos mit konstanter Schichtdicke abgeschieden werden können. Diese Probleme führen in einem industriellen Fertigungsprozeß dazu, daß die Schichteigenschaften, die in erheblichem Maße durch die Badzusammensetzung und die Dicke der gebildeten Schicht bestimmt werden, nicht reproduzierbar eingehalten werden können, so daß die Qualität des Endproduktes nicht innerhalb der geforderten engen Bandbreite gehalten werden kann. Insbesondere bei der Beschichtung von Zylinderlaufflächen und anderer Teile im Automobilbau, bei denen hohe Anforderungen an den Verschleißschutz bestehen, sind nämlich nur äußerst geringe Qualitätsschwankungen tolerabel.

[0012] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die sehr wichtige Prozeßfähigkeit für den Einsatz in industriellem Maßstab erfüllt, wobei die Eigenschaften der mit dem Verfahren abscheidbaren Funktionsschichten innerhalb enger Toleranzgrenzen problemlos eingehalten werden können. Hierzu wird Eisen aus einem Fe(II)-Verbindungen enthaltenden wäßrigen Abscheidebad unter Verwendung von dimensionsstabilen, in dem Abscheidebad unlöslichen (inerten) Anoden auf den Oberflächen von Werkstücken elektrolytisch abgeschieden. Als Fe(II)-Verbindungen werden vorzugsweise Fe(II)-Salze, beispielsweise FeSO_4 oder FeCl_2 , eingesetzt. Grundsätzlich können auch Fe(III)-Verbindungen eingesetzt werden. Anstelle einer zur Eisenabscheidung üblicherweise eingesetzten und in dem Abscheidebad löslichen Eisenanode wird im erfindungsgemäßen Verfahren eine unlösliche, inerte Anode eingesetzt, beispielsweise eine aktivierte Titananode, eine aktivierte Edelstahlanode, eine Graphitanode oder eine Bleianode. Die Aktivierung der Titan- und Edelstahlanoden wird beispielsweise durch Platinierung dieser Elektroden erreicht. Dadurch wird die Überspannung der an diesen Elektroden stattfindenden elektrochemischen Reaktionen herabgesetzt.

[0013] Durch Anwendung dimensionsstabiler Anoden anstelle der üblicherweise eingesetzter Eisenanoden, die sich während des Abscheidevorganges auflösen und deren geometrische Abmessungen und Form sich damit fortwährend ändern, wird erreicht, daß das Abscheideverfahren ohne Unterbrechung betrieben werden kann. Mit löslichen Eisenanoden können dagegen keine ausreichend reproduzierbaren Verhältnisse beim Beschichten beispielsweise der Laufflächen von Zylindern von Verbrennungsmotoren eingestellt werden, so daß sich ungleichmäßig dicke Schichten auf

den Zylinderwänden und insbesondere große Schichtdickenunterschiede von Teil zu Teil ausbilden. Da die geometrischen Verhältnisse in den Zylindern von Verbrennungsmotoren präzise eingehalten werden müssen, ist dieses Ergebnis nicht tolerierbar. Durch die Verwendung der dimensionsstabilen Anoden wird dagegen gewährleistet, daß sich die Geometrie der Anoden während des Beschichtungsverfahrens nicht ändert, so daß die einmal vorgesehenen geometrischen Beziehungen zwischen den Anoden und den zu beschichtenden Oberflächen konstant bleiben und Schichten mit äußerst gleichmäßiger und gleichbleibender Schichtdickenverteilung gebildet werden. Außerdem müssen bei Verwendung löslicher Anoden Maßnahmen getroffen werden, um den gebildeten Anodenschlamm abzutrennen. Bei Verwendung inerter Anoden entsteht dagegen kein Anodenschlamm.

[0014] Beispielsweise können zur Beschichtung der Zylinderlaufflächen von Verbrennungsmotoren stabförmige dimensionslose Anoden eingesetzt werden, die zur Beschichtung konzentrisch in axialer Richtung in die Zylinder eingesenkt werden. Durch die Rotationssymmetrie des Stabanoden/Zylinder-Paares wird beim elektrolytischen Abscheiden in diesem Falle eine konstante elektrische Felddichte im Zylinderraum erzeugt, so daß die an den Zylinderwänden bestehende kathodische Stromdichte an allen Stellen identisch ist. Dadurch kann eine sehr gleichmäßige Dicke der abgeschiedenen Funktionsschicht erreicht werden. Da sich die Geometrie der Anode überdies nicht verändert, bleiben diese Verhältnisse auch über längere Zeit konstant. Gleichfalls wird eine sehr gleichmäßige Schichtdicke auch an anderen rotationssymmetrischen Teilen, die beispielsweise im Automobilbau eingesetzt werden, erreicht. Beispielsweise können Ventiltile und Düsen von Hochdruckeinspritzsystemen für Kraftfahrzeuge mit sehr verschleißbeständigen Schichten gleichmäßig an der Außenseite beschichtet werden, wenn eine geeignete Geometrie des Paares aus zu beschichtendem Werkstück und der Anode gewählt wird.

[0015] Das Verfahren ist auch leicht automatisierbar, indem die Anoden beispielsweise mit einer hierzu geeigneten Vorrichtung bis zu einer genau definierten Tiefe in die Zylinder eingesenkt werden und das Abscheidebad in den Zylinder eingefüllt wird. Nach Abschluß des Galvanisiervorganges an einem Zylinder bzw. einem Motorblock mit mehreren Zylindern kann die Galvanisiervorrichtung automatisiert und reproduzierbar zu einem nächsten Zylinder bzw. Motorblock verfahren werden. Nach Abschluß des Beschichtungsvorganges wird die Abscheidelösung aus dem beschichteten Zylinder entfernt. Anschließend werden weitere Lösungen in den Hohlraum gefüllt, um die Zylinderwände zu spülen und nachzubehandeln. In gleicher Weise können die Zylinderwände zuvor vorbehandelt werden, indem Vorbehandlungslösungen und Spülflüssigkeiten in die Zylinder eingefüllt werden.

[0016] Die abgeschiedenen Eisenschichten haften an den Leichtmetalloberflächen außerordentlich gut. Bemerkenswert ist, daß dies auch ohne aufwendige Vorbehandlung, etwa durch eine Zinkatbehandlung, die beispielsweise zur Vernickelung von Aluminiumoberflächen üblicherweise eingesetzt werden muß, erreichbar ist. Daher ist das Beschichtungsverfahren einfach durchführbar.

[0017] Durch die an sich zweckmäßige Verwendung von unlöslichen Anoden kann die Konzentration der Eisenverbindungen (Fe(II)-Verbindungen und Fe(III)-Verbindungen) im Abscheidebad nur mit erheblichem Aufwand konstant gehalten werden. Dies liegt unter anderem daran, daß die Fe(II)-Verbindungen bei der Eisenabscheidung in der Lösung verarmen und die Notwendigkeit der Einstellung einer konstanten Konzentration dieser Verbindungen ohne aufwendige Überwachung durch laufende Analysen und entsprechende Zugabe der Fe(II)-Verbindungen in der industriellen Praxis zu einem unvermeidbar hohen Aufwand der Verfahrensführung und zu erheblichen Problemen führt, da die beim Abscheiden verbrauchten Verbindungen nicht in einer anodischen Gegenreaktion in das Bad nachgeliefert werden. Insbesondere dann, wenn Werkstücke mit unterschiedlichen Flächen beschichtet werden sollen, ändert sich die kathodische Stromdichte und damit die kathodische Stromausbeute ständig, so daß konstante Verhältnisse nicht eingestellt werden können. Darüber hinaus besteht in der technischen Massenfertigung aus wirtschaftlichen Gründen die Notwendigkeit, die Stromdichte möglichst hoch zu wählen. Dadurch wird der Bereich der Elektrolytzersetzung unter kathodischer Wasserstoffentwicklung erreicht, was nicht nur zu einer Verminderung der relativen (prozentualen) Stromausbeute führt, sondern gleichzeitig die Badführung erschwert, weil Schwankungen der Stromausbeute bei der Nachdosierung von Fe(II)-Verbindungen berücksichtigt werden müssen.

[0018] Außerdem wird beispielsweise für die Beschichtung von Zylinderwänden von Verbrennungsmotoren gefordert, daß das Abscheidebad in die Zylinder gefüllt wird und dort während der Abscheidung verbleibt. Bei dieser Fertigungstechnik werden lediglich relativ kleine Volumina des Abscheidebades in einem Badreservoir gehalten, so daß sich ein bestimmter Mengenumsatz der Fe(II)-Verbindungen als Konzentrationsänderung umso stärker bemerkbar macht.

[0019] Werden bei elektrolytischen Metallabscheidungsverfahren unlösliche (inerte) Anoden eingesetzt, so besteht zur Ergänzung der bei der Abscheidung verbrauchten Fe(II)-Verbindungen grundsätzlich die Möglichkeit, diese in Form von Lösungen dieser Verbindungen oder von festen Salzen zum Bad zuzugeben. Dies führt zu den vorstehend beschriebenen Problemen. Außerdem ergeben sich weitere Hindernisse für die Verfahrensführung: Bei laufender Zugabe von Fe(II)-Lösungen würde das Badvolumen ständig inakzeptabel ansteigen, da die verwendeten Eisensalze nur begrenzt löslich sind, so daß Teile des Bades fortwährend verworfen werden müßten. Dies ist aus ökonomischen und ökologischen Gründen nicht vertretbar. Auch die Zugabe von festen Eisensalzen zu den Abscheidebädern stellt hier keine Lösung dar, da eine derartige Ergänzungsmethode bekanntlich immer schwierig und technisch aufwendig ist,

so daß sie ebenfalls nicht Betracht kommt. Ferner ist die Bildung von an der unlöslichen Anode gebildeten Fe(III)-Verbindungen bei dem derzeitigen Stand der Technik als parasitär anzusehen, denn die Fe(III)-Verbindungen müssen kathodisch erst wieder zu Fe(II)-Verbindungen reduziert werden. Dadurch sinkt die Stromausbeute der Eisenabscheidung aus dem Abscheidebad ab.

[0020] Ein erfindungsgemäßer Schritt des beanspruchten Verfahrens geht daher im wesentlichen von dem Problem aus, daß die Fe(II)-Verbindungen durch die Eisenabscheidung verbraucht werden und daß schwankende Konzentrationen der Badkomponenten, insbesondere der Fe(II)-Verbindungen nicht tolerabel sind.

[0021] Die Lösung dieses Problems besteht darin, die Fe(II)-Verbindungen dadurch zu bilden, daß die bei deren Oxidation an den Anoden entstehenden Fe(III)-Verbindungen mit Eisenteilen in Kontakt gebracht werden und mit diesen chemisch umgesetzt werden, wobei sich die Eisenteile auflösen. Durch geeignete Wahl von größeren oder kleineren Eisenteilen und durch eine passende Einstellung der Strömungsverhältnisse beim In-Kontakt-Bringen des Abscheidebades mit den Eisenteilen wird auch deren Auflösung unter Bildung von Wasserstoff durch den sauren Abscheideelektrolyten weitgehend zurückgedrängt, so daß die Bildung der Fe(II)-Verbindungen im wesentlichen von der Konzentration der Fe(III)-Verbindungen im Abscheidebad abhängt.

[0022] Durch diese Maßnahme ist das beanspruchte Verfahren gegenüber Verfahren, bei denen die Fe(II)-Verbindungen in Form gelöster Salze zum Abscheidebad zugegeben werden, wenn unlösliche Anoden eingesetzt werden, äußerst elegant und einfach durchzuführen, da sich Fe(II)-Verbindungen im wesentlichen immer nur in einem Umfange bilden, wie an der Anode Fe(III)-Verbindungen durch die elektrochemische Oxidationsreaktion gebildet werden. Damit stellt sich der Gehalt der Fe(II)-Verbindungen quasi automatisch auf den gewünschten Wert ein. Eine Überschreitung dieses Wertes ist bei vorheriger Einstellung geeigneter Prozeßparameter praktisch ebenso ausgeschlossen wie eine Unterschreitung dieses Wertes. Dadurch entfällt eine fehleranfällige Überwachung und Führung des Bades durch laufende Analysen und eine Nachdosierung im Hinblick auf die Fe(II)-Konzentration wie bei Ergänzung mit Lösungen der Fe(II)-Verbindungen oder deren festen Salzen. Daher wird allein durch diese Maßnahme bereits eine weitgehende Konstanz der Konzentration der Fe(II)-Verbindungen im Bad erreicht, so daß die Notwendigkeit entfällt, laufend Eisensalze zudosieren zu müssen.

[0023] Die Eisenteile sind vorzugsweise in einem separaten Behälter untergebracht. Das Abscheidebad wird zwischen dem Behandlungsabteil, in dem sich die zu beschichtenden Oberflächen und die Anode befinden, und diesem separaten Behälter zirkuliert. Vorzugsweise wird die Badlösung unmittelbar nach Kontakt mit der Anode, an der sich durch elektrochemische Reaktion Fe(III)-Verbindungen bilden, in den separaten Behälter geleitet, beispielsweise gepumpt, um ein In-Kontakt-Kommen der Fe(III)-Verbindungen mit der Kathodenoberfläche zu vermeiden. Andernfalls würden an dieser Stelle parasitär die Fe(III)-Verbindungen zu Fe(II)-Verbindungen reduziert, so daß die kathodische Stromausbeute noch weiter verringert werden würde. In dem separaten Behälter werden Fe^{3+} -Ionen nach folgender Reaktionsgleichung verbraucht, wobei sich wieder Fe^{2+} -Ionen bilden:



[0024] Dadurch ist eine Ergänzung von Fe(II)-Verbindungen erforderlich. In erfindungsgemäßer Weise reicht es vollständig aus, die Badlösung mit einer ausreichend großen Eisenoberfläche in Kontakt zu bringen. In dem separaten Behälter werden vorzugsweise Eisengranulat, Eisenspäne oder Eisenpellets eingesetzt. Die Größe und Form des separaten Behälters und die Wahl der Menge, Art und Größe der Eisenteile können nach den bekannten Prinzipien der chemischen Verfahrenstechnik optimiert werden.

[0025] Es hat sich allerdings herausgestellt, daß sich die Zusammensetzung der Abscheidelösung bei längerem Betrieb dennoch ändert. Dies wurde insbesondere bei Durchführung des Verfahrens bei relativ hoher kathodischer Stromdichte festgestellt. Eine derartig hohe anodische Stromdichte, beispielsweise im Bereich von 10 A/dm^2 bis 100 A/dm^2 , ist für den industriellen Einsatz des Verfahrens insbesondere in der Massenfertigung aus wirtschaftlichen Gründen geboten. Die Änderung der Zusammensetzung des Bades (Ansteigen der Eisenkonzentration) konnte auf die geringe kathodische Stromausbeute der Eisenabscheidung unter diesen Bedingungen zurückgeführt werden, während die anodische Stromausbeute davon prinzipiell nicht betroffen ist. Da bei der Abscheidung an der kathodischen Werkstückoberfläche auch Wasserstoff entwickelt wird, steigt der Gehalt der Fe(II)-Verbindungen während des Elektrolysebetriebes kontinuierlich an, da unter diesen Bedingungen eine größere Menge der Fe(II)-Verbindungen zu Fe(III)-Verbindungen oxidiert wird, so daß auch eine größere Menge des metallischen Eisens aufgelöst wird als kathodisch auf den Werkstücken abgeschieden wird. Zwar würde sich zur Lösung dieses Problems eine Abtrennung von überschüssig gebildeten Fe(II)-Verbindungen, beispielsweise durch Kristallisation dieser Verbindungen in einem weiteren separaten Behälter durch Abkühlen der Lösung anbieten. Dieses Verfahren ist jedoch aufwendig und erfordert erhebliche zusätzliche Energie zur Kühlung und Wiedererwärmung des durch den weiteren separaten Behälter strömenden Bades. Außerdem wird eine aufwendige Überwachungs- und Steuerungstechnik erforderlich, um genau die Menge

der überschüssig gebildeten Fe(II)-Verbindungen abzutrennen.

[0026] Dieses weitere Problem konnte in einfacher Weise dadurch gelöst werden, daß die anodische Stromausbeute entsprechend reduziert wird. Hierzu wird wegen der technisch eleganten und einfachen Ausführbarkeit eine zeitabhängige Veränderung der aktiven Anodenoberfläche bevorzugt. Zu diesem Zweck wird die Anodenoberfläche zumindest zeitweise so weit vermindert, daß die anodische Stromausbeute zeitgemittelt der kathodischen Stromausbeute für die Eisenabscheidung entspricht. Die anodische Stromdichte wird hierzu zumindest zeitweise so weit erhöht, daß die anodische Stromausbeute für die Oxidation der Fe(II)-Verbindungen zu Fe(III)-Verbindungen zumindest zeitgemittelt genauso groß wird wie die kathodische Stromausbeute für die Eisenabscheidung aus dem Abscheidebad. Unter diesen Bedingungen wird in dem Abscheidebad an den zu beschichtenden Werkstücken zwar auch Wasserstoff entwickelt. An der Anode wird unter diesen Verhältnissen jedoch in äquimolarer Menge auch Sauerstoff aus dem wäßrigen Abscheidebad gebildet, so daß die Bildungsbilanz für die Fe(II)-Verbindungen im Gesamtsystem somit konstant ist. Als Nebenreaktion findet lediglich die Wasserelektrolyse durch die beiden elektrochemischen Teilprozesse an der kathodischen Leichtmetalloberfläche und der Anodenoberfläche statt.

[0027] Um dies zu bewerkstelligen, sind zwei grundsätzliche Lösungsansätze möglich:

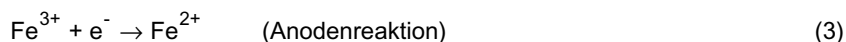
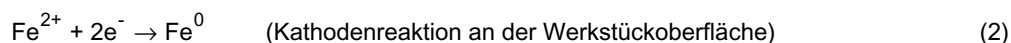
[0028] In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird die anodische Stromdichte durch Wahl der Anodenoberfläche auf den gewünschten Wert eingestellt. Dies kann in einfacher Weise durch geeignete Dimensionierung der Anode erreicht werden.

[0029] Beim Einsatz der vorstehend beschriebenen Alternative wird die Geometrie der Anode für eine bestimmte kathodische Stromdichte gewählt. Werden zu bearbeitende Bauteile mit unterschiedlich großen Werkstückoberflächen verwendet oder wird die Stromdichte verändert, so verändert sich auch die kathodische Stromdichte, so daß zur Anpassung an diese veränderten Verhältnisse eine Anode mit ebenfalls angepaßten Dimensionen eingesetzt werden muß. Dies ist allerdings aufwendig und in einem Flexibilität erfordernden industriellen Fertigungsprozeß nicht ohne weiteres durchführbar.

[0030] Daher wird ein Teil der Anodenoberfläche in einer weiteren bevorzugten Ausführungsvariante der Erfindung intermittierend an- und abgeschaltet, wobei das Verhältnis der Ab- zur Anschaltdauer im Zeitmittel auf einen Wert eingestellt wird, der so groß ist, daß die anodische Stromausbeute für die Oxidation der Fe(II)-Verbindungen zu Fe(III)-Verbindungen zeitgemittelt genauso groß ist wie die kathodische Stromausbeute für die Eisenabscheidung aus dem Abscheidebad. In diesem Falle wird die anodische Stromdichte zeitweise erhöht, um die anodische Stromausbeute abzusinken und auf diese Weise die Bildungsbilanz der Fe(II)-Verbindungen im Gesamtsystem zeitgemittelt konstant zu halten. Diese Alternative bietet gegenüber der vorstehend beschriebenen ersten Variante den zusätzlichen Vorteil, daß immer eine ausgeglichene Bildungsbilanz für die Fe(II)-Verbindungen eingestellt werden kann, unabhängig von der gewählten kathodischen Stromdichte, indem lediglich das Verhältnis der Ab- zur Anschaltdauer an die veränderten Verhältnisse angepaßt wird.

[0031] Die vorgenannten Maßnahmen erlauben selbstverständlich auch, den Eisengehalt jederzeit auf elektrochemischen Wege beliebig zu korrigieren.

[0032] Indem also die anodische Stromausbeute jeweils auf den gewünschten Wert eingestellt wird, wird die Produktionsrate von Fe(III)-Verbindungen zu Fe(II)-Verbindungen an die jeweiligen Verhältnisse angepaßt, so daß im stationären Gleichgewicht zwar einerseits Fe(II)-Verbindungen durch kathodische Reaktion an der Werkstückoberfläche verbraucht werden, andererseits die Fe(II)-Verbindungen aber durch die Auflösung der Eisenteile durch deren Reaktion mit den Fe(III)-Verbindungen gebildet werden und schließlich durch die Anodenreaktion Fe(II)-Verbindungen, jeweils angepaßt an die sich ändernden Verhältnisse, verbraucht werden:



[0033] Daher lassen sich die Konzentrationen der Fe(II)- und der Fe(III)-Verbindungen durch die erfindungsgemäße Steuerung der anodischen Stromausbeute auf sehr einfache Weise jederzeit gezielt einstellen.

[0034] Eine bevorzugte Verfahrensweise zur Steuerung (Absenkung) der anodischen Stromausbeute für die Oxidation der Fe(II)- zu den Fe(III)-Verbindungen besteht auch darin, die Anode mit einem Diaphragma zu umgeben. Als Diaphragma kann hierzu ein flüssigkeitsdurchlässiges Gewebe verwendet werden. Dadurch wird zumindest der konvektive Transport von Fe(II)-Verbindungen zur Anode verhindert oder zumindest stark behindert. Indem die Konzen-

tration der Fe(II)-Verbindungen in dem durch das Diaphragma eingeschlossenen Anodenraum durch die Anodenreaktion auf einen sehr kleinen Wert oder sogar auf Null reduziert wird, steigt die Überspannung der anodischen Teilreaktion stark an (Anstieg der Konzentrationsüberspannung), so daß alternativ Sauerstoff an der Anode entwickelt wird. Die Menge von an der Anode erzeugtem Sauerstoff wird damit über den Diffusionsgrenzstrom der Oxidation der Fe(II)-Verbindungen eingestellt.

[0035] Die Härte, die Verschleißbeständigkeit und die Korrosionsbeständigkeit der mit dem vorstehend beschriebenen Verfahren abscheidbaren Schichten kann noch gesteigert werden, wenn die Abscheidelösung zusätzlich mindestens eine Verbindung aus der Gruppe, bestehend aus Hypophosphit-, Orthophosphit-, Molybdän-Verbindungen und Wolfram-Verbindungen, enthält. Als Hypophosphit- und Orthophosphit-Verbindungen können die Salze, beispielsweise Alkalisalze (NaHPO_2 , KHPO_2 , Na_2HPO_3 , K_2HPO_3 usw.), und deren Säuren (H_2PO_2 , H_3PO_3) eingesetzt werden. Als Molybdän-Verbindungen sind insbesondere Alkalimolybdate und als Wolfram-Verbindungen insbesondere Alkaliwolframate, aber auch andere Molybdate und Wolframate, verwendbar.

[0036] Bei Anwesenheit der genannten Verbindungen im Abscheidebad werden Legierungen des Eisens mit Phosphor, Molybdän und/oder Wolfram gebildet. Insbesondere durch Zugabe der Hypophosphit- und/oder Orthophosphit-Verbindungen zum Abscheidebad werden sehr harte Funktionsschichten gebildet, die zusätzlich eine hohe Verschleißbeständigkeit aufweisen. Die unter Verwendung von Molybdän- und/oder Wolfram-Verbindungen im Abscheidebad herstellbaren Schichten weisen ebenfalls eine hohe Härte und eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit auf. Auch die tribologischen Eigenschaften der mit den vorgenannten Badzusätzen erhaltenen Schichten sind sehr gut: Bei tribologischen Tests wurden keine Ausrisse aus den auf den Leichtmetalloberflächen aufgetragenen Schichten festgestellt. Die mit diesen Zusätzen herstellbaren Schichten sind wegen ihrer Härte und Verschleißbeständigkeit insbesondere für die Beschichtung von Zylinderaufläufen von Verbrennungsmotoren geeignet.

[0037] Interessanterweise werden die teilweise gegen Oxidation labilen Hypophosphit- und Orthophosphit-Verbindungen an der inerten, dimensionsstabilen Anode nicht oxidiert. Daher war deren Verwendbarkeit unter den hier gewählten Bedingungen mit einer inerten Anode nicht vorhersagbar.

[0038] Insbesondere bei Verwendung von Hypophosphit- und Orthophosphit-Verbindungen zur Abscheidung der Schichten werden äußerst verschleiß- und korrosionsbeständige Oberflächen erhalten. Es hat sich herausgestellt, daß in diesem Falle Eisen/Phosphor-Schichten abgeschieden werden, die Phosphor in einer Menge von 0,5 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise etwa 1 Gew.-% enthalten. Diese Schichten wurden mit physikalischen Methoden untersucht (Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenbeugungs-Untersuchungen). Dabei wurde festgestellt, daß die hergestellten Eisen/Phosphor-Legierungen nanokristallin sind, d.h. aus Kristalliten mit einer Größe von höchstens etwa 500 nm, vorzugsweise höchstens 200 nm, bestehen. Dies wurde mit Rasterelektronenmikroskop-Untersuchungen im Rückstreuverfahren festgestellt. Röntgenstrukturuntersuchungen, die unter Verwendung eines Guinier-Diffraktometers ($\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung) durchgeführt wurden, wiesen zwar normale Reflexe der kubisch innenzentrierten Eisenstruktur auf. In den Rasterelektronenmikroskop-Untersuchungen, bei denen die Kristallitgröße mit einer 5000-fachen Vergrößerung festgestellt werden sollte, ergaben sich Kristallitgrößen von unter 500 nm.

[0039] Das wäßrige Abscheidebad enthält die Badbestandteile vorzugsweise in gelöster Form. Neben den bereits erwähnten Fe(II)-Verbindungen und den dem Bad als Zusätze gegebenenfalls zuzugebenden Hypophosphit-, Orthophosphit-, Molybdän- und/oder Wolfram-Verbindungen kann das Bad auch Säuren erhalten, beispielsweise anorganische Säuren, vorzugsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Fluoroborsäure und/oder Perchlorsäure. Als organische Säuren kommen insbesondere Sulfonsäuren, wie Methansulfonsäure, Amidosulfonsäure, Ameisensäure und Essigsäure in Betracht. Außerdem kann das Bad Komplexbildner für Eisen zur Beeinflussung des Abscheidopotentials sowie weitere Zusätze, wie Netzmittel zur Beeinflussung der Oberflächenspannung des Bades, organische Inhibitoren zur Beeinflussung der Abscheideeigenschaften, andere die Abscheidung beeinflussende Additive oder weitere Zusätze enthalten. Derartige Zusätze sind von der galvanotechnischen Abscheidung von Metallen allgemein bekannt.

[0040] Die Leichtmetalloberflächen werden vor der Beschichtung mit dem Abscheidebad zunächst vorbehandelt. Hierzu können sie beispielsweise mit einer Netzmittel und gegebenenfalls Säure oder Base enthaltenden Lösung gereinigt werden. Danach werden die Oberflächen vorzugsweise gebeizt, um die Haftfestigkeit der Funktionsschicht auf den Oberflächen zu erhöhen. Beispielsweise kann zu diesem Zweck eine alkalische Beize, bestehend aus einer wäßrigen Lösung von NaOH eingesetzt werden. Anschließend werden die Oberflächen vorzugsweise mit einer Lösung behandelt, mit der Eisen zementativ auf den Leichtmetalloberflächen abgeschieden werden kann. Hierzu wird beispielsweise eine wäßrige salzsaure Lösung von FeCl_3 eingesetzt.

[0041] Danach wird die Funktionsschicht aus dem Abscheidebad abgeschieden. Hierzu wird im allgemeinen ein Gleichstromverfahren eingesetzt. Grundsätzlich verwendbar ist auch ein Pulsstromverfahren, bei dem die Werkstückoberfläche kurzzeitig einem kathodischen Strompuls und danach entweder einer Galvanisierpause oder einem anodischen Strompuls unterworfen wird. Zwischen den kathodischen und anodischen Strompulsen können ebenfalls Galvanisierpausen vorgesehen sein. Mit diesen Verfahren kann die Gleichmäßigkeit der Metallabscheidung gegebenenfalls noch erhöht werden. Die Temperatur des Abscheidebades wird je nach Badzusammensetzung optimiert. Als vorteilhaft hat sich eine über Raumtemperatur liegende Temperatur herausgestellt, beispielsweise 60°C. Die Temperatur

der Badlösung in dem separaten, die Eisenteile enthaltenden Behälter sollte aus ökonomischen Gründen genauso groß sein wie die Temperatur im Abscheidungsbehälter.

[0042] Zwischen den einzelnen Verfahrensschritten und nach Abschluß der Metallabscheidung werden die Leichtmetalloberflächen jeweils gespült.

[0043] Zur Beschichtung von Zylinderlaufflächen von Verbrennungsmotoren können die einzelnen Behandlungsflüssigkeiten jeweils in die Zylinderhohlräume eingefüllt werden. Hierzu werden die Hohlräume über geeignete Pumpsysteme mit dem die Eisenteile enthaltenden separaten Behälter und weiteren Vorratsbehältern verbunden, in denen sich die einzelnen Behandlungsflüssigkeiten befinden. Zur Vorbereitung und Metallabscheidung auf den Laufflächen werden die Behandlungsflüssigkeiten und das Spülwasser nacheinander nach einem genau vorbestimmten zeitlichen Ablaufplan in die Hohlräume gepumpt, dort für eine bestimmte Zeitdauer belassen und nach Abschluß der jeweiligen Behandlung wieder entfernt. Außerdem werden die weiteren erforderlichen Verfahrensbedingungen in den Hohlräumen eingestellt, beispielsweise eine geeignete erzwungene Konvektion in den Behandlungsflüssigkeiten, Durchspülung der Flüssigkeiten mit Sauerstoff bzw. Luft und Einstellung der gewünschten Behandlungstemperaturen. Mit dieser Vorgehensweise können die Laufflächen in einfacher Weise automatisiert mit der Funktionsschicht überzogen werden.

[0044] Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1:

[0045] Ermittlung der Massenbilanz bei der chemischen Auflösung von Eisenteilen mit Fe(III)-Verbindungen:

[0046] Es wurden zwei Badlösungen eingesetzt:

A) 250 g/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
40 g/l $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

B) 250 g/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
40 g/l $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
15 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

[0047] Die Experimente mit den beiden Lösungen A und B wurden jeweils in einem 200 ml-Becherglas durchgeführt. In die Bechergläser wurden jeweils 10 g Eisenspäne mit einem mittleren Komdurchmesser von etwa 1 mm eingefüllt, so daß die Späne jeweils eine Gesamtoberfläche von 35 cm² aufwiesen. Die Temperatur der Lösungen betrug 50°C. Die Lösungen wurden stark gerührt.

[0048] Innerhalb von 30 min konnte mit beiden Lösungen ein vollständiger Farbumschlag von braun (Anwesenheit von Fe³⁺) nach grün (Anwesenheit von Fe²⁺) beobachtet werden. Aus dieser Beobachtung konnte der Schluß gezogen werden, daß Fe³⁺ nahezu vollständig zu Fe²⁺ reduziert worden war. Unter den gewählten Bedingungen ergab sich somit eine Abbaurate für Fe³⁺ von 12,3 mg/min.

[0049] Durch Rückwaage der Eisenspäne und Analyse der entstandenen Lösung mit der Atomabsorptionsspektrometrie konnte verifiziert werden, daß die Stoffumsätze für Fe, Fe²⁺ und Fe³⁺ den aus der oben angegebenen Reaktionsgleichung (1) zu erwartenden Mengen entsprechen: Im Ansatz der Lösungen befanden sich jeweils 13 g Fe³⁺. Nach Durchführung der chemischen Reaktion betrug der Eisengehalt in der Lösung ca. 20 g. Dieses Ergebnis ergab sich für beide Lösungen A und B in gleicher Weise.

Beispiel 2:

[0050] Bei der Elektrolyse der vorstehend beschriebenen Lösungen A und B an einer Titan-Streckmetall-Anode, die mit einem leitfähigen Edelmetall-Mischoxid überzogen war, wurde die Bildungsrate von Fe³⁺ in Abhängigkeit von der eingestellten kathodischen Stromdichte (kathodische Stromausbeute von 60%) ermittelt:

| Stromdichte [A/dm ²] | Bildungsrate Fe ³⁺ [g/min] |
|-------------------------------------|--|
| 30 | 3,95 |
| 20 | 2,60 |
| 10 | 1,32 |

[0051] Mit den in Beispiel 1 ermittelten Abbauraten für Fe³⁺ konnte die notwendige effektive Oberfläche der Eisenteile (Späne oder Granulat) zur Fe³⁺-Reduktion und damit zur Regenerierung der Fe²⁺-Konzentration in der Badlösung in

Abhängigkeit von der Stromdichte ermittelt werden:

| Stromdichte [A/dm ²] | notwendige Fläche [cm ²] |
|-------------------------------------|---|
| 30 | 321 |
| 20 | 211 |
| 10 | 107 |

[0052] Durch den Einsatz von Eisengranulat konnte damit die Fe³⁺-Konzentration in der Badlösung auf nahe Null reduziert und somit die Fe²⁺-Ionen regeneriert werden. Nach den hier durchgeführten Abschätzungen zum Eisenhaushalt in der Lösung nach Reaktionsgleichung (1) konnte das Regenerierungsverfahren auch unter Einhaltung technisch praktikabler Bedingungen durchgeführt werden.

Beispiel 3; nicht zur Erfindung gehörend

[0053] Ein Leichtmetallblech aus AISi10 wurde zur nachfolgenden Beschichtung folgendermaßen behandelt:

1. Vorbehandlung (zementative Eisenbeschichtung):

| Schritt | Bad | Temperatur [°C] | Behandlungszeit [sec] |
|----------------|--|--------------------|--------------------------|
| 1. Entfetten | Netzmittel enthaltende Lösung | 60 | 300 - 600 |
| 2. Beizen | NaOH (33 Gew.-%) | 60 | 30 |
| 3. Spülen | Leitungswasser | Raumtemperatur | 10 |
| 4. Eisen-Beize | 50 g/l FeCl ₃ 50 g/l HCl | 70 | 30 |
| 5. Spülen | Leitungswasser | Raumtemperatur | 10 |

Die Schritte 2. bis 5. wurden einmal wiederholt.

2. Anschließend wurde das Blech mit der Beschichtungslösung behandelt. Diese hatte folgende Zusammensetzung:

400 g FeSO₄ · 7 H₂O
80 g FeCl₂ · 4 H₂O
15 g Na₂HPO₃ · 5 H₂O
in 1 Liter deionisiertem Wasser

[0054] Die Abscheidung wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

| | |
|--------------------------------|---------------------------|
| Stromdichte | 10 - 20 A/dm ² |
| Badtemperatur | 60°C |
| pH-Wert | 1 |
| Pumpgeschwindigkeit | 21 ml/s |
| Badvolumen lösliche Eisenanode | 5 l |

[0055] Die erhaltenen Schichten wurden hinsichtlich der Zusammensetzung charakterisiert. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

| Fe-Gehalt [%] | P-Gehalt [%] | C-Gehalt [%] | O-Gehalt [%] |
|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 92-95 | 0,9-1,2 | 2-4 | 2,5-3,5 |

[0056] Die Härte der Schicht, nach Vickers gemessen, betrug $700 \pm 20 \text{ HV}_{0,1}$.

[0057] Außerdem wurden die Spannungen in der Schicht mit einem Spiralcontraktometer ermittelt. Die Schichten wiesen Zugspannung auf (Auslenkung etwa 290°). Die erhaltenen Werte entsprachen den mit elektrolytisch abgeschiedenen Nickel- und stromlos abgeschiedenen Nickel/Phosphor-Schichten.

[0058] Ferner wurden die tribologischen Eigenschaften der Eisenschichten ermittelt:

[0059] Zunächst wurde der Verschleißkoeffizient k_v [mm^3/Nm] gemessen. Hierzu wurde ein Kolbenring gegen die Innenfläche eines beschichteten und mit einem Ölfilm überzogenen Zylinders gerieben, wobei zum einen der Abrieb der Eisenschicht auf dem Kolbenring und zum anderen der entsprechende Abrieb auf der Zylinderwand bestimmt wurde. Hierzu wurden folgende Testbedingungen eingestellt:

| | |
|----------------------------------|-------------------------|
| Geschwindigkeit des Ringes | $v = 0,3 \text{ m/s}$ |
| Normalkraft auf die Zylinderwand | $F_N = 50 \text{ N}$ |
| Öltemperatur | $T = 170^\circ\text{C}$ |
| Gleitweg | $s = 24 \text{ km}$ |

[0060] Es wurde der Verschleißkoeffizient k_v in [mm^3/Nm], d.h. der Volumenabtrag auf dem Kolbenring und der Zylinderoberfläche bestimmt. Ferner wurde auch die Reibungszahl f_a als Koeffizient aus dem Drehmoment und der angewendeten Normalkraft F_N ermittelt.

[0061] Die ermittelten Verschleißkoeffizienten k_v [mm^3/Nm] betrugen:

| | Eisenschicht | Grauguß |
|----------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Am Kolbenring | $1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-9}$ | $1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-10}$ |
| Auf der Zylinderwand | $2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-8}$ |

[0062] Die Vergleichswerte in der rechten Spalte geben die Werte für Grauguß anstelle der Eisenbeschichtung an.

[0063] Die ermittelten Reibungszahlen f_a betrugen:

| | Eisenschicht | Grauguß |
|-----------|-----------------|-----------------|
| Zu Beginn | $0,14 \pm 0,02$ | $0,12 \pm 0,02$ |
| Am Ende | $0,12 \pm 0,02$ | $0,12 \pm 0,03$ |

[0064] Die Vergleichswerte in der rechten Spalte geben die Werte für Grauguß anstelle der Eisenbeschichtung an.

[0065] Ferner wurde beobachtet, daß kein adhäsiver Verschleiß auftrat, daß eine gute Schichthomogenität vorlag und daß sich bei dem Versuch keine Oberflächenveränderung durch Auf- oder Abbau von Zwischenschichten einstellte. Es wurden keine Abplatzungen der Eisenschicht festgestellt. Es fand überdies kein signifikanter Materialabtrag am Kolbenring statt. Am Kolbenring wurden lediglich Rauigkeitsspitzen abgetragen.

[0066] In Fig. 1 ist eine schematische Darstellung einer bevorzugten elektrochemischen Anordnung zur Eisenabscheidung auf den Wandflächen von Zylindern von Verbrennungsmotoren wiedergegeben. Der Innenraum 2 eines aus einer Aluminiumlegierung bestehenden Zylinders 1 ist mit Elektrolytflüssigkeit bis zum Niveau 3 befüllt. Eine Anode 4 aus Titan, die mit Rutheniumoxid beschichtet ist, ist konzentrisch in den Innenraum 2 eingesenkt. Die Anode 4 ist von einem aus einem gegen die Elektrolytflüssigkeit beständigen Diaphragma 5 umgeben, das beispielsweise aus Polypropylen besteht. Gegebenenfalls ist der Innenraum 2 mit einem Deckel (nicht dargestellt) verschlossen. Der Zylinder 1 ist ferner über eine Zuleitung 6 mit dem negativen Pol und die Anode 4 über eine Zuleitung 7 mit dem positiven Pol einer Stromquelle (nicht dargestellt) verbunden.

Patentansprüche

- Verfahren zum Aufbringen einer Metallschicht auf Oberflächen von Leichtmetallen, bei dem Eisen aus einem Fe(II)-Verbindungen enthaltenden wäßrigen Abscheidebad unter Verwendung von dimensionsstabilen, in dem Abscheidebad unlöslichen Anoden auf den Oberflächen elektrolytisch abgeschieden wird, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Fe(II)-Verbindungen in einer Reaktion von bei der Oxidation der Fe(II)-Verbindungen an den Anoden entstehenden Fe(III)-Verbindungen mit Eisenteilen gebildet werden und daß die Stromdichte an der Anodenoberfläche zumindest zeitweise so weit erhöht wird, daß die anodische Stromausbeute für die Oxidation der Fe(II)-Verbindungen zu den Fe(III)-Verbindungen zumindest zeitgemittelt genauso groß wird wie die kathodische Strom-

ausbeute für die Eisenabscheidung aus dem Abscheidebad.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Teil der Anodenoberfläche intermittierend an- und abgeschaltet wird, wobei das Verhältnis der Ab- zur Anschaltdauer im Zeitmittel auf einen Wert eingestellt wird, der so groß ist, daß die anodische Stromausbeute für die Oxidation der Fe(II)-Verbindungen zu den Fe(III)-Verbindungen zeitgemittelt genauso groß ist wie die kathodische Stromausbeute für die Eisenabscheidung aus dem Abscheidebad.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die anodische Stromdichte durch Wahl der Anodenoberfläche auf den gewünschten Wert eingestellt wird.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein die Anode umgebendes Diaphragma vorgesehen wird.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Abscheidebad zusätzlich mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Hypophosphit-, Orthophosphit-, Molybdän- und Wolfram-Verbindungen, enthält.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** Oberflächen von Leichtmetallen aus der Gruppe, bestehend aus Aluminium, Magnesium und deren Legierungen, beschichtet werden.
7. Anwendung des Verfahrens nach einem der vorstehenden Ansprüche zum Beschichten von Zylinderlaufflächen von Verbrennungsmotoren und von rotationssymmetrischen Teilen mit Schichten mit sehr hoher Verschleißbeständigkeit, insbesondere von Ventilen, Düsen und anderen Teilen von Hochdruckeinspritzsystemen für Kraftfahrzeugmotoren.

Claims

1. Method for applying a metal layer to surfaces of light metals, in which iron is deposited electrolytically on the surfaces from an aqueous deposition bath containing Fe(II) compounds, using dimensionally stable anodes which are insoluble in the deposition bath, **characterised in that** the Fe(II) compounds are formed in a reaction of Fe(III) compounds produced during the oxidation of the Fe(II) compounds at the anodes with iron parts, and **in that** the current density at the anode surface is increased at least temporarily to the extent that the anodic current efficiency for the oxidation of the Fe(II) compounds into the Fe(III) compounds is exactly as high, at least on a time-averaged basis, as the cathodic current efficiency for the deposition of iron from the deposition bath.
2. Method according to claim 1, **characterised in that** a part of the anode surface is switched on and off intermittently, the ratio of the off time to the on time being set in a time average to a value which is so high that the anodic current efficiency for the oxidation of the Fe(II) compounds into the Fe(III) compounds is exactly as high on a time-averaged basis as the cathodic current efficiency for the deposition of iron from the deposition bath.
3. Method according to claim 1, **characterised in that** the anodic current density is set to the desired value by selecting the anode surface.
4. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** a diaphragm surrounding the anode is provided.
5. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the deposition bath additionally contains at least one compound selected from the group including hypophosphite, orthophosphite, molybdenum and tungsten compounds.
6. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** surfaces of light metals from the group comprising aluminium, magnesium and their alloys are coated.
7. Application of the method according to one of the preceding claims for coating cylinder faces of internal combustion engines and of rotationally symmetrical parts with layers having very high wear resistance, especially of valves, nozzles and other parts of high-pressure injection systems for automotive vehicle engines.

Revendications

1. Procédé pour appliquer une couche métallique sur des surfaces de métaux légers, dans lequel du fer est séparé par électrolyse sur les surfaces d'un bain de séparation aqueux contenant des composés ferreux en utilisant des anodes de dimensions stables, insolubles dans le bain de séparation, **caractérisé en ce que** les composés ferreux sont formés dans une réaction de composés ferriques produits aux anodes lors de l'oxydation des composés ferreux avec des pièces de fer et **en ce que** la densité de courant à la surface des anodes est élevée au moins temporairement jusqu'à ce que le rendement en courant anodique pour l'oxydation des composés ferreux en composés ferriques soit aussi grand, au moins en moyenne dans le temps, que le rendement en courant cathodique pour la séparation du fer du bain de séparation.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**une partie de la surface des anodes est branchée et débranchée par intermittence, le rapport entre la durée d'arrêt et la durée de marche étant réglé en moyenne dans le temps à une valeur qui est assez grande pour que le rendement en courant anodique pour l'oxydation des composés ferreux en composés ferriques soit en moyenne dans le temps égal au rendement en courant cathodique pour la séparation du fer du bain de séparation.
3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la densité de courant anodique est réglée à la valeur souhaitée par le choix de la surface d'anode.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**il est prévu un diaphragme entourant l'anode.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le bain de séparation contient en supplément au moins un composé choisi dans le groupe comprenant des composés d'hypophosphite, d'orthophosphite, de molybdène et de tungstène.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** des surfaces de métaux légers du groupe constitué de l'aluminium, du magnésium et de leurs alliages sont recouvertes d'une couche.
7. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes pour recouvrir des glaces de cylindres de moteurs à combustion et de pièces à rotation de symétrie avec des couches d'une très haute résistance à l'usure, en particulier de soupapes, injecteurs et autres pièces de systèmes d'injection haute pression pour des moteurs de véhicules automobiles.

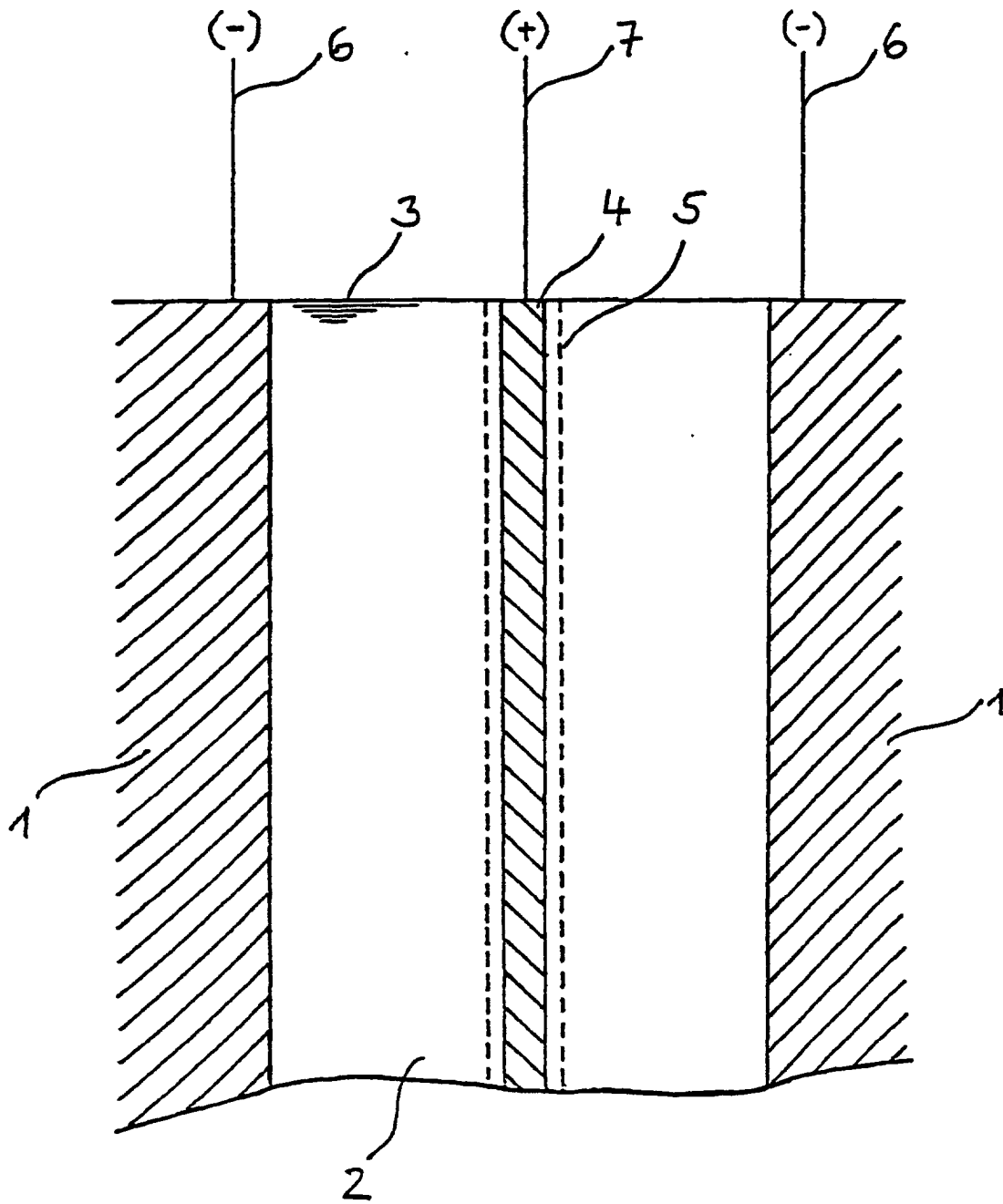


Fig. 1