

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 451 392 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
05.07.2006 Patentblatt 2006/27

(51) Int Cl.:
C25D 5/44 ^(2006.01) **C25D 7/00** ^(2006.01)
F02F 1/00 ^(2006.01) **F02F 3/10** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **02785370.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2002/012437

(22) Anmeldetag: **07.11.2002**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2003/048427 (12.06.2003 Gazette 2003/24)

(54) **VORBEHANDLUNGSPROZESS FÜR DAS BESCHICHTEN VON ALUMINIUMWERKSTOFFEN**

PRETREATMENT PROCESS FOR COATING OF ALUMINIUM MATERIALS

PROCESSUS DE TRAITEMENT DE SURFACE POUR L'ENDUCTION DE MATERIAUX EN
ALUMINIUM

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

(56) Entgegenhaltungen:
**WO-A-99/45178 US-A- 5 516 419
US-B1- 6 258 415**

(30) Priorität: **06.12.2001 DE 10159890**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.09.2004 Patentblatt 2004/36

(73) Patentinhaber: **Federal-Mogul Burscheid GmbH
51399 Burscheid (DE)**

(72) Erfinder:
• **LINDE, Rudolf
42929 Wermelskirchen (DE)**
• **STUCKERT, Wolfgang
42929 Wermelskirchen (DE)**

(74) Vertreter: **Geyer, Fehners & Partner
Patentanwälte
Perhamerstraße 31
80687 München (DE)**

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 198027
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
M11, AN 1980-47588C XP002237630 & SU 692 914
A (KISH AGRIC INST), 30. Oktober 1979
(1979-10-30)**
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 198541
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
A82, AN 1985-252086 XP002237631 & JP 60
165393 A (TOYOTA JIDOSHA KK), 28. August
1985 (1985-08-28)**
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 197651
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
M13, AN 1976-95305X XP002237632 & JP 51
126935 A (RIKEN PISTON RING KK), 5. November
1976 (1976-11-05)**

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).

EP 1 451 392 B1

Beschreibung

[0001] Verfahren zur Aufbringung galvanisch abgeschiedener Metallüberzüge auf Bauteilen aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, bei dem die Oberfläche des Bauteils in einer geeigneten Lösung gereinigt wird, insbesondere von Ölen, Fetten, Emulsionen, Pigmenten, etc., und dass anschließend die Oberfläche in einer geeigneten Lösung geätzt wird, so dass eine gewisse Menge des Werkstoffes bzw. der oberflächennahen Legierungsbestandteile aufgelöst werden und dass nach dem Reinigen und nach dem Auflösen ein Spülen mittels Wasser erfolgt.

[0002] Um Bauteile die einer hohen Beanspruchung und/oder einem hohen Verschleiß unterworfen sind zu schützen, können diese Bauteile verschiedenen Maßnahmen unterworfen werden. Maßnahmen zur Steigerung der Verschleißbeständigkeit sind unter anderem Legieren, Vergüten und Beschichten. Insbesondere das Beschichten spielt bei Aluminiumwerkstoffen und deren Legierungen eine bedeutende Rolle, weil dadurch die positiven Eigenschaften dieser Werkstoffe mit denen der Beschichtung kombiniert werden können.

In Motoren und im speziellen im tribologischen System Kolben und Zylinderlaufbuchse gehört es seit langem zum Standard diese beiden Elemente aus Aluminium zu fertigen, da das Bestreben der Motorenbauer dahin geht das Gewicht der Elemente zu reduzieren. In dem Fall, in dem Kolben und Zylinderlaufbuchse aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen gefertigt wären, würde das tribologische System versagen und es würde an den Kontaktflächen zu Fresserscheinungen kommen. Um diese Fresserscheinungen zu vermeiden und die Verschleißbeständigkeit der Reibpartner zu erhöhen gehört es seit vielen Jahren zum Stand der Technik Aluminiumkolben zu beschichten.

Ein Problem, dass sich bei der Beschichtung von Aluminium darstellt ist die chemisch sehr stabile und sich natürlich bildende Oxidschicht, auf der Oberfläche des Aluminiums. Um die Haftung von Beschichtungen auf dem Aluminium zu verbessern oder auch erst zu ermöglichen muß die Oxidschicht aufgebrochen und entfernt werden. Damit sich die Oxidschicht, nach dem Entfernen und vor einer weitergehenden Beschichtung, nicht wieder neu bildet ist es allgemein üblich auf die Oberfläche des Aluminiums eine Zwischenschicht aufzubringen, die dann das Abscheiden von sogenannten Funktionsschichten ermöglicht. Eine Funktionsschicht kann beispielsweise aus Eisen bestehen und dient unter anderem der Verschleißbeständigkeit.

[0003] In der DE 19 15 762 wird ein Verfahren zur Aufbringung galvanisch abgeschiedener Metallüberzüge auf Aluminium und Aluminiumlegierungen offenbart. Dabei wird die Oberfläche des Werkstoffes gereinigt, danach aktiviert und mit einer haftfähigen Zwischenschicht versehen und anschließend mit einem Überzugsmaterial, in diesem Fall wäre der Überzug die Funktionsschicht, plattiert. Die hierbei verwendeten Zwischenschichten

können aus Zink, Nickel, Zinn oder Kupfer bestehen. Dabei werden die zu metallisierenden Teile nach dem Reinigungs- und Aktivierungsvorgang in eine aus Salzsäure, Kupfer-11-Chlorid und einem metallischen Kupferpulver bestehende Lösung getaucht, bis sich in diesem Tauchbad auf der Oberfläche des Aluminiums eine Zwischenschicht aus einwertigem Kupfer gebildet hat.

Nachteilig an diesem Verfahren ist die hohe Aggressivität des Chloridelektrolyten, so dass der Einsatz dieses Verfahrens kostspielig und mit hohem Aufwand, z. B. in Bezug auf die Arbeitssicherheit, verbunden ist.

[0004] Die Weiterentwicklung einer Zwischenschicht auf Zinkbasis wird in dem Aufsatz: Fortschritte in der Zinkatbehandlung von Aluminium, aus der Zeitschrift JOT, Jahrgang 04/2001, von Peter Volk und Dr. Karl Brunn, beschrieben. Der Aufsatz beschreibt die Zinkatbehandlung von Aluminium als essentiellen Schritt in der Vorbehandlung der Beschichtung von Aluminium mit Metallen oder Metallegierungen.

In dem Aufsatz wird darauf hingewiesen, dass Verfahren zum Direktverkupfern, -vernickeln und -verchromen ein sehr enges Prozessfenster besitzen und nicht als stabile Verfahren in der industriellen Serienfertigung eingesetzt werden können. Es wird vielmehr empfohlen, generell eine Vorbehandlung auf der Aluminiumoberfläche durchzuführen, bei der die Oberfläche aktiviert und die natürliche Oxidschicht des Aluminiums entfernt wird. Anschließend wird eine dünne leitfähige Zwischenschicht abgeschieden, die die Reoxidation der Oberfläche während des Einbringens in das Beschichtungsbad unterbindet und eine gute Haftung zu der Beschichtung (Funktionsschicht) bewirkt. Die Weiterentwicklung des Verfahrens ist darauf ausgerichtet cyanidische Zinkatbeizen durch cyanidfreie zu ersetzen.

Dies geschieht durch die Verwendung organischer Komplexbildner an Stelle von Cyanid und von Eisen anstelle von Nickel und Kupfer. Für die cyanidfreie Zinkatbeize wurde dabei ein spezielles Komplexbildnersystem entwickelt. Die Metallionen werden exakt so komplexiert, dass es zu einer gleichmäßigen und kontrollierten Abscheidung mit ausgezeichneter Haftung kommt. Gleichzeitig erlaubt der Komplexbildner einen schnellen Ionenaustausch und gewährleistet somit einen raschen Schichtaufbau.

Einen Hinweis darauf, dass zur Abscheidung einer Funktionsschicht, hier im weiteren am Beispiel einer Nickelschicht beschrieben, vollständig auf eine Zwischenschicht verzichtet werden kann, kann dem Aufsatz nicht entnommen werden. Dem Aufsatz kann ebenfalls nicht entnommen werden, dass es möglich ist Eisenschichten auf der Aluminiumoberfläche direkt abzuschneiden.

[0005] Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Beschichtung eines Aluminiumbasiswerkstoffes, einer Aluminiumlegierung oder eines Aluminiumbasis-Verbundwerkstoffes zu entwickeln, das unter Verwendung einer Lösung auf Sulfatbasis auf eine metallische oder oxidische Zwischenschicht auf der Oberfläche des Aluminiums, als Grundlage zur Abscheidung einer Funk-

tionsschicht, verzichtet und so das Beschichtungsverfahren wesentlich beschleunigt und gleichzeitig die Herstellungskosten minimiert.

[0006] Der erfindungsgemäße Gedanke löst die gestellte Aufgabe durch das in Anspruch 1 definiert Verfahren.

[0007] Durch das erfindungsgemäße Verfahren und die dabei verwendete Prozessfolge wird erreicht, dass die im Stand der Technik bekannten, bisher notwendigen Prozessschritte in ihrer Anzahl wesentlich minimiert werden können.

War es bis heute allgemein üblich, die natürliche Oxidschicht auf dem Aluminium zu entfernen und eine Reoxidationschicht auf dem Aluminium abzuscheiden, so kann auf diesen Zwischenschritt bzw. die dabei entstehende Zwischenschicht nun gänzlich verzichtet werden.

[0008] Die Bauteile werden dabei gereinigt und von störenden Fetten, Ölen, Emulsionen, Pigmenten und ähnlichen Verunreinigungen des Herstellungsprozesses befreit. Nach der Reinigung folgt ein gründliches Spülen mit Wasser. Anschließend wird die Oberfläche der Bauteile in einer geeigneten Lösung geätzt, d. h. eine gewisse Menge Aluminium, bzw. oberflächennahe Legierungsbestandteile, wird aufgelöst. Hiernach wird das Bauteil wiederum mit Wasser gründlich gespült.

Nun folgt erfindungsgemäß nicht die Abscheidung einer Zwischenschicht, sondern das Bauteil wird unmittelbar in einen Elektrolyten auf Sulfatbasis eingeführt. Die üblicherweise eingesetzten Elektrolyten arbeiten auf einer Basis von Chlorid, Fluorborat oder Ammoniumsulfat. Chloridelektrolyte besitzen wie oben beschrieben eine hohe Aggressivität, die Fluorborate besitzen eine hohe Aggressivität und Toxizität und die Ammoniumsulfatelektrolyte eine schlechte Abwasserverträglichkeit.

[0009] Die Erfindung geht von einem Elektrolyten auf Sulfatbasis aus, der weder aggressiv, noch toxisch, noch abwasserschädlich ist. In dem Elektrolyten wird die Oberfläche erfindungsgemäß zuerst durch anodische Schaltung des Bauteils aktiviert. Die Aktivierung erfolgt zum Beispiel in einer Lösung mit folgenden Prozessparametern:

in einer Lösung mit 300 g/l Eisen II sulfat-Heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),
bei einer Temperatur von 70°C,
mit einem pH-Wert von 2,
einer Aktivierungsstromdichte von 2 A/dm² und
einer Behandlungszeit von 20 Sekunden.

Anschließend wird erfindungsgemäß auf das Bauteil ohne Zwischenspülung durch kathodische Schaltung des Bauteils, mit einem Eisenelektrolyten auf Sulfatbasis, die Funktionsschicht aufgebracht. Dies kann im selben, dem gleichen aber auch in einem gleichwertigen Elektrolyten erfolgen.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand von weiteren Ausgestaltungsbeispielen beschrieben werden.

In Beispiel 1 werden dem Elektrolyten Hartstoffe mit einer

Größe von 0,5 bis 2,0 µm zugesetzt. Als Hartstoffe können dabei z. B. Aluminiumoxid, Siliziumnitrid, Chromnitrid, Titankarbid, kubisches Bornitrid wie auch Diamantpartikel eingesetzt werden. Die Erfindung bezieht sich aber nicht nur auf diese genannten Hartstoffe, sondern schließt alle Feststoffe aus Oxiden bzw. Oxidkeramiken, Karbiden und Nitriden mit ein. Diese Hartstoffe werden vornehmlich einzeln verwendet können aber auch als Gemenge oder Gemische eingesetzt werden.

Unter den erfindungsgemäßen Voraussetzungen bildet sich eine Eisenschicht, die feinverteilt etwa 15 Gew.-% der Hartstoffe enthält. Die abgeschiedene Funktionsschicht besaß hervorragende Verschleißseigenschaften und wies eine Härte von ca. 400 HV 0,05 auf.

[0010] In einem weiteren Beispiel 2 wurden dem Elektrolyten Festschmierstoffe zugesetzt, die in einer Größe von etwa 0,2 bis 2,0 µm vorlagen. Als Festschmierstoffe kommen hierbei infrage hexagonales Bornitrid, Kolflinstofffluorid, Graphit, Molybdänsulfid, Teflon, Stahlpartikel oder mit Öl gefüllte Mikrokapseln. Diese Festschmierstoffe können separat aber auch als Gemenge oder Gemische eingesetzt werden.

Die Versuche haben gezeigt, dass die Festschmierstoffe einen äußerst positiven Einfluss auf das tribologische System ausüben und dass sich für die Reibwerte günstigere Werte ergaben. Es bildete sich eine Funktionsschicht aus in der die Festschmierstoffe feinverteilt und mit einem Anteil von etwa 20 Vol.-% vorlagen.

[0011] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung, hier als Beispiel 3 angeführt, ist es natürlich auch möglich, dass in dem Elektrolyten Festschmierstoffe und Hartstoffe gemeinsam enthalten sein können, so dass sich die positiven Eigenschaften dieser beiden Stoffe kombinieren lassen.

Unter diesen Bedingungen scheidet sich eine Eisenschicht bzw. Funktionsschicht ab, in welcher die beiden Stoffe feinverteilt und dispersiv vorliegen. Die Härte dieser Schicht betrug 350 HV 0,05.

[0012] In der Versuchsreihe zu Beispiel 4 wurde einem erfindungsgemäßen Elektrolyten auf Sulfat-Basis, mit 300 g/l Eisen II sulfat-Heptahydrat, ein Anteil von 5 ml/l einer hypophosphorigen Säure, z. B. H_3PO_2 , zugesetzt. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildete Funktionsschicht wies hiernach eine Härte von 700 HV 0,05 auf. Mit Hilfe von Anteilen an Phosphor in dem Elektrolyten ist es somit möglich die Härte der Schicht gezielt zu beeinflussen.

[0013] In Beispiel 5 wurde dem phosphorhaltigen Elektrolyten aus Beispiel 4 ein Hartstoff gemäß Beispiel 1 zugesetzt. Die Härte der erzeugten Schicht betrug 750 HV 0,05, dass heißt die Härte konnte noch weiter gesteigert werden. Die Verschleißuntersuchungen ergaben ähnliche Werte wie in Beispiel 1.

[0014] In einem weiteren Ausgestaltungsbeispiel 6 des erfindungsgemäßen Gedankens wurde dem phosphorhaltigen Elektrolyten aus Beispiel 4 ein Festschmierstoff gemäß Beispiel 2 zugesetzt. Unter diesen Bedingungen schied sich eine Funktionsschicht als Eisen-

schicht ab, in welcher feinverteilt etwa 20 Vol-% an Festschmierstoffen enthalten waren.

Die Härte dieser Schicht betrug 650 HV 0,05. Die Ergebnisse der Reibwertuntersuchungen waren besser als die der Schichten ohne Phosphoranteile. Die Ergebnisse der Verschleißuntersuchungen waren hingegen vergleichbar.

[0015] In der Versuchsreihe zu Beispiel 7 wurden dem phosphorhaltigen Elektrolyten Gemische von Festschmierstoffen und Hartstoffen zugesetzt. Hiernach bildet sich eine Funktionsschicht aus, welche feinverteilt diese Stoffgemische enthält. Die Härte dieser Schicht betrug 700 HV 0,05. Die Reib- und Verschleißwerte waren denen aus Beispiel 4 vergleichbar.

[0016] Die aufgetragenen Funktionsschichten zeichneten sich durch einen ausgezeichneten Verbund zum Grundwerkstoff des Bauteils aus. Eine gemäß der Beispiele der Erfindung aufgetragene Funktionsschicht, als Eischicht, zeigte in einem Haftprüfungstest unter extremen Bedingungen, z. B. Thermoschocktest, Glasperlenstrahltest und Ritztest, einen ausgezeichneten Verbund zum Grundwerkstoff und war den Funktionsschichten, die mit einer haftvermittelnden Zwischenschicht auf Zink- und Kupferbasis aufgebracht waren vergleichbar und in Teilbereichen sogar noch überlegen.

[0017] Die Funktionsschicht besitzt einen ausgezeichneten Verbund zum Grundwerkstoff und dient gleichzeitig als Basis für eine weitere oder mehrere Schichten. In den Unteransprüchen werden die Schichtwerkstoffe benannt, sie sind aber nur beispielhaft zu sehen. Da die Funktionsschicht vornehmlich aus Eisen gebildet ist, kann auf das Bauteil bzw. auf die Funktionsschicht jeder Schichtwerkstoff aufgebracht werden der eine Affinität zu Eisen besitzt. Im Besonderen sind dies alle metallischen Werkstoffe aber auch Kunststoffe und Keramiken. Auch bei der Wahl des Beschichtungsverfahrens können in den Unteransprüchen nur Beispiele genannt werden. Grundsätzlich ist jedes Verfahren geeignet mit dem auch Eisenwerkstoffe beschichtet werden können. Beispielhaft sollen hier elektrochemische, mit den u. a. Zinn, Kupfer, etc. abgeschieden werden können, thermische, mit dem u. a. Molybdän, etc., und reaktive Verfahren genannt werden. Zu nennen wären u. a. das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, das Plasmaspritzen, die PVD- und CVD-Verfahren wie auch Siebdruckverfahren oder aufgespritzte organische Beschichtungen.

[0018] Durch das erfindungsgemäße Verfahren und die hieraus resultierende Prozessabfolge ist es nun möglich, dass die herkömmlich notwendigen Prozessschritte in ihrer Anzahl wesentlich zu minimieren, die Qualität der zu beschichtenden Produkte zu verbessern, die Herstellkosten zu senken und die Ressourcen der Umwelt zu schonen.

[0019] Diese Vorteile ermöglichen die Beschichtung von Produkten mit einem Einsatzspektrum auch in Marktsegmenten, die bisher aus Kostengründen nicht bedient werden konnten.

[0020] Das erfindungsgemäße Verfahren wird nach-

stehend anhand eines Ausführungsbeispiels dargestellt und im weiteren näher erläutert. Es zeigt:

Figur 1 den Querschnitt durch die Oberfläche eines gemäß Beispiel 3 der Beschreibung beschichteten Bauteils.

[0021] In Figur 1 ist der Querschnitt durch ein erfindungsgemäß beschichtetes Bauteil 1 dargestellt. Die Figur zeigt den Grundwerkstoff 2 und die darauf aufgetragene Funktionsschicht 3. In der Aktivierungsphase wurde die natürliche Oxidschicht auf dem Grundwerkstoff 2 entfernt und die oberflächennahen Bestandteile wurden angelöst, so dass eine reine Oberfläche 4 zur Beschichtung zur Verfügung stand. Auf diese reine Oberfläche 4 wurde mittels eines Elektrolyten die Funktionsschicht 3 ohne Zwischenschicht direkt abgeschieden. Gemäß Beispiel 3 besteht die Funktionsschicht 3 vornehmlich aus Eisen 5, hierin sind fein verteilt Hartstoffe 6 und Festschmierstoffe 7 eingelagert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbringung galvanisch abgeschiedener Funktionsschichten (3) aus Eisen (5) auf Bauteilen (1) aus einer Aluminiumlegierung, bei dem die Oberfläche (4) des Bauteils in einer geeigneten Lösung gereinigt wird, insbesondere von Ölen, Fetten, Emulsionen, Pigmenten, etc., und dass anschließend die Oberfläche (4) in einer geeigneten Lösung geätzt wird, so dass eine gewisse Menge des Werkstoffes bzw. der oberflächennahen Legierungsbestandteile aufgelöst werden und dass nach dem Reinigen und nach dem Auflösen ein Spülen mittels Wasser erfolgt und dass die Oberfläche (4) des Bauteils (1) unmittelbar im Anschluß an das Auflösen der oberflächennahen Bereiche in einer Eisenionen enthaltenden Lösung durch anodische Schaltung des Bauteils (1) aktiviert wird und dass ohne Zwischenspülung in dem selben Elektrolyten durch kathodische Schaltung des Bauteils (1) die Funktionsschicht (3) aufgebracht wird, **dadurch** gekennzeichnet, dass in dem Bauteil (1) mindestens ein Legierungsanteil an Silizium zwischen 3 und 22 Gew.-% enthalten ist und dass die Aktivierung in einer Lösung auf Sulfatbasis mit 50 - 500 g/l Eisen II sulfat-Heptahydrat, bei einem pH-Wert zwischen 0,5 und 2,5 durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aktivierung des Bauteils (1) in der Lösung mit einer Expositionszeit zwischen 5 Sekunden und 5 Minuten durchgeführt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aktivierung der Oberfläche (4) und das Aufbringen der Funktions-

schicht mit einer Gleichstromdichte von 2 bis 20 A/dm² durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aktivierung in einer Lösung in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 95°C durchgeführt wird. 5
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Elektrolyten mindestens ein Hartstoff (6) zugesetzt wird und dass die Hartstoffpartikel eine Größe zwischen etwa 0,2 bis 5 µm aufweisen, wobei als Hartstoff (6) Aluminiumoxid, Siliziumnitrid, Chromnitrid, Titankarbid, kubisches Bornitrid wie auch Diamantpartikel vorgesehen ist. 10
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Elektrolyten mindestens ein Festschmierstoff (7) zugesetzt wird und wobei als Festschmierstoff (7) hexagonales Bornitrid, Kohlenstofffluorid, Graphit, Molybdändisulfid, Teflon oder auch mit Öl gefüllte Mikrokapseln vorgesehen sind und dass die Festschmierstoffpartikel eine Größe zwischen etwa 0,2 bis 5 µm aufweisen. 15
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Elektrolyten mindestens ein Hartstoff (6) und mindestens ein Festschmierstoff (7) zugesetzt wird. 20
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem Elektrolyten eine hypophosphorige Säure mit 0,25 bis 5 ml/l, z. B. als H₃PO₂, vorzugsweise als 50 %ige H₃PO₂ Säure, zugesetzt wird. 25
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 und 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Elektrolyten mindestens ein Hartstoff (6) zugesetzt wird und dass die Hartstoffpartikel eine Größe zwischen etwa 0,2 bis 5,0 µm aufweisen, wobei als Hartstoff (6) Aluminiumoxid, Siliziumnitrid, Chromnitrid, Titankarbid, kubisches Bornitrid wie auch Diamantpartikel vorgesehen ist. 30
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 und 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Elektrolyten mindestens ein Festschmierstoff (7) zugesetzt wird und wobei als Festschmierstoff (7) hexagonales Bornitrid, Kohlenstofffluorid, Graphit, Molybdändisulfid, Teflon oder auch mit Öl gefüllte Mikrokapseln vorgesehen sind und dass die Festschmierstoffpartikel eine Größe zwischen etwa 0,2 bis 5,0 µm aufweisen. 35
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 und 8, 9 und 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Elektrolyten mindestens ein Hartstoff (6) und minde-

stens ein Festschmierstoff (7) zugesetzt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf die Funktionsschicht (3) mindestens eine weitere Schicht aufgetragen wird. 40
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf die Funktionsschicht (3) mindestens eine weitere Schicht aufgetragen wird und dass die Schicht aus mindestens einem der Werkstoffe Zinn, Kupfer, Nickel, Chrom aus keramischen oder metallkeramischen Werkstoffen, sowie allen Werkstoffen und Legierungen die eine Affinität zu Eisen (5) besitzen und Schichten bilden, gebildet wird. 45
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf die Funktionsschicht (3) mindestens eine weitere Schicht aufgetragen wird und dass die Schicht aus mindestens einem der Werkstoffe Zinn, Kupfer, Nickel, Chrom aus keramischen oder metallkeramischen Werkstoffen, sowie allen Werkstoffen die eine Affinität zu Eisen (5) besitzen und Schichten bilden, gebildet wird und dass die Schicht elektrochemisch, thermisch oder mittels eines reaktiven Verfahrens, insbesondere PVD oder CVD, aufgebracht wird. 50
15. Kolben für eine Verbrennungskraftmaschine, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Funktionsschicht (3) unmittelbar auf die Oberfläche (4) des Bauteils (1) aufgetragen ist. 55
16. Zylinderlaufbuchse für eine Verbrennungskraftmaschine, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Funktionsschicht (3) unmittelbar auf die Oberfläche (4) des Bauteils (1) aufgetragen ist.

Claims

1. Method of applying galvanically deposited functional layers (3) of iron (5) on components (1) of an aluminium alloy in which the surface (4) of the component is cleaned in an appropriate solution, especially of oils, greases, emulsions, pigments, etc., and that subsequently the surface (4) is etched in an appropriate solution so that a certain quantity of the material or the alloying constituents close to the surface are dissolved and that rinsing is carried out by means of water after cleaning and after dissolution and that, immediately following dissolution of the areas close to the surface, the surface (4) of the component (1) is activated in a solution containing iron ions by means of anodic switching of the component (1), and

- that the functional layer (3) is applied by cathodic switching of the component (1) in the same electrolyte without intermediate rinsing, **characterised in that** the component (1) contains an alloying fraction of silicon between 3 and 22% by weight, and that the activation is carried out in a sulphate-based solution with 50 - 500 g/l iron (II) sulphate heptahydrate, at a pH value between 0.5 and 2.5.
2. Method according to claim 1, **characterised in that** the activation of the component (1) is carried out in the solution with an exposure time between 5 seconds and 5 minutes.
 3. Method according to one of claims 1 and 2, **characterised in that** the activation of the surface (4) and the application of the functional layer is carried out with a direct current density of 2 to 20 A/dm².
 4. Method according to one of claims 1 to 3, **characterised in that** the activation is carried out in a solution in a temperature range between 20 and 95 °C.
 5. Method according to one of claims 1 to 4, **characterised in that** at least one hard material (6) is added to the electrolyte and that the hard material particles have a size between approximately 0.2 and 5 µm, whereby aluminium oxide, silicon nitride, chromium nitride, titanium carbide, cubic boron nitride and also diamond particles are provided as hard material (6).
 6. Method according to one of claims 1 to 4, **characterised in that** at least one solid lubricant (7) is added to the electrolyte and whereby hexagonal boron nitride, carbon fluoride, graphite, molybdenum sulphide, Teflon or also oil-filled microcapsules are provided as solid lubricant (7) and that the solid lubricant particles have a size between approximately 0.2 and 5 µm.
 7. Method according to one of claims 1 to 6, **characterised in that** at least one hard material (6) and at least one solid lubricant (7) is added to the electrolyte.
 8. Method according to one of claims 1 to 4, **characterised in that** a hypophosphoric acid with 0.25 to 5 ml/l, e.g. as H₃PO₂, preferably as 50% H₃PO₂ acid, is added to the electrolyte.
 9. Method according to one of claims 1 to 4 and 8, **characterised in that** at least one hard material (6) is added to the electrolyte and that the hard material particles have a size between approximately 0.2 and 5.0 µm, whereby aluminium oxide, silicon nitride, chromium nitride, titanium carbide, cubic boron nitride and also diamond particles are provided as hard material (6).
 10. Method according to one of claims 1 to 4 and 8, **characterised in that** at least one solid lubricant (7) is added to the electrolyte and whereby hexagonal boron nitride, carbon fluoride, graphite, molybdenum sulphide, Teflon or also oil-filled microcapsules are provided as solid lubricant (7) and that the solid lubricant particles have a size between approximately 0.2 to 5.0 µm.
 11. Method according to one of claims 1 to 4 and 8, 9 and 10, **characterised in that** at least one hard material (6) and at least one solid lubricant (7) is added to the electrolyte.
 12. Method according to one of claims 1 to 11, **characterised in that** at least one further layer is added to the functional layer (3).
 13. Method according to one of claims 1 to 12, **characterised in that** at least one further layer is applied to functional layer (3) and that the layer is formed from at least one of the materials tin, copper, nickel, chromium, from ceramic or metal-ceramic materials, and all materials and alloys that have an affinity for iron (5) and form layers.
 14. Method according to one of claims 1 to 13, **characterised in that** at least one further layer is applied to functional layer (3) and that the layer is formed from at least one of the materials tin, copper, nickel, chromium, from ceramic or metal-ceramic materials, and all materials and alloys that have an affinity for iron (5) and form layers and that the layer is applied electrochemically, thermally or by means of a reactive process, especially PVD or CVD.
 15. Piston for an internal combustion engine, manufactured according to one of claims 1 to 14, **characterised in that** the functional layer (3) is applied immediately onto the surface (4) of the component (1).
 16. Cylinder liner for an internal combustion engine, manufactured according to one of claims 1 to 14, **characterised in that** the functional layer (3) is applied immediately onto the surface (4) of the component (1).

Revendications

1. Procédé d'application par dépôt galvanique de couches fonctionnelles (3) composées de fer (5) sur des pièces (1) réalisées dans un alliage d'aluminium, dans lequel la surface (4) de la pièce est nettoyée dans une solution appropriée, en particulier, est débarrassée des huiles, graisses, émulsions, pigments, etc. et dans lequel la surface (4) est ensuite décapée dans une solution appropriée, de telle sorte

- qu'une certaine quantité du matériau, plus précisément des éléments d'alliage à proximité de la surface sont dissous, et dans lequel, après le nettoyage et après la dissolution, est réalisé un rinçage à l'eau, et dans lequel la surface (4) de la pièce (1) est activée directement après la dissolution des zones à proximité de la surface par branchement anodique de la pièce (1) dans une solution contenant des ions de fer, et dans lequel, sans rinçage intermédiaire, la couche fonctionnelle (3) est déposée par branchement cathodique de la pièce (1) dans le même électrolyte, **caractérisé en ce que** la pièce (1) contient au moins une proportion d'alliage de silicium comprise entre 3 et 22 % en poids et **en ce que** l'activation est réalisée dans une solution à base de sulfate contenant 50 à 500 g/l de sulfate ferreux heptahydrate, avec une valeur de pH comprise entre 0,5 et 2,5.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'activation de la pièce (1) est réalisée avec une durée d'exposition dans la solution comprise entre 5 secondes et 5 minutes.
 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** l'activation de la surface (4) et le dépôt de la couche fonctionnelle sont réalisés avec une densité de courant de 2 à 20 A/dm².
 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'activation est réalisée dans une solution dans une fourchette de températures comprise entre 20°C et 95°C.
 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'**au moins un matériau dur (6) est ajouté à l'électrolyte et **en ce que** les particules de matériau dur ont une dimension d'environ 0,2 µm à 5 µm, l'oxyde d'aluminium, le nitrure de silicium, le nitrure de chrome, le carbure de titane, le nitrure de bore cubique, ainsi que des particules de diamant étant prévus en tant que matériau dur (6).
 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'**au moins un matériau lubrifiant solide (7) est ajouté à l'électrolyte, le nitrure de bore hexagonal, le fluorure de carbone, le graphite, le bisulfure de molybdène, le téflon ou des microcapsules remplies d'huile étant prévus en tant que matériau lubrifiant solide (7), et **en ce que** les particules de matériau lubrifiant solide ont une dimension d'environ 0,2 µm à 5 µm.
 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'**au moins un matériau dur (6) et au moins un matériau lubrifiant solide (7) sont ajoutés à l'électrolyte.
 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** 0,25 à 5 ml/l d'un acide hypophosphorique, tel que H₃PO₂, de préférence l'acide H₃PO₂ à 50 % sont ajoutés à l'électrolyte.
 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et 8, **caractérisé en ce qu'**au moins un matériau dur (6) est ajouté à l'électrolyte et **en ce que** les particules de matériau dur ont une dimension d'environ 0,2 µm à 5,0 µm, l'oxyde d'aluminium, le nitrure de silicium, le nitrure de chrome, le carbure de titane, le nitrure de bore cubique, ainsi que des particules de diamant étant prévus en tant que matériau dur (6).
 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et 8, **caractérisé en ce qu'**au moins un matériau lubrifiant solide (7) est ajouté à l'électrolyte, le nitrure de bore hexagonal, le fluorure de carbone, le graphite, le bisulfure de molybdène, le téflon ou des microcapsules remplies d'huile étant prévus en tant que matériau lubrifiant solide (7), et **en ce que** les particules de matériau lubrifiant solide ont une dimension d'environ 0,2 µm à 5,0 µm.
 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et 8, 9 et 10, **caractérisé en ce qu'**au moins un matériau dur (6) et au moins un matériau lubrifiant solide (7) sont ajoutés à l'électrolyte.
 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce qu'**au moins une autre couche est déposée sur la couche fonctionnelle (3).
 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce qu'**au moins une autre couche est déposée sur la couche fonctionnelle (3) et **en ce que** ladite autre couche est composée par au moins un des matériaux, tels que l'étain, le cuivre, le nickel, le chrome, par des matériaux céramiques ou céramiques métalliques, ainsi que par tous les matériaux et alliages qui présentent une affinité avec le fer (5) et forment des couches.
 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce qu'**au moins une autre couche est déposée sur la couche fonctionnelle (3) et **en ce que** ladite autre couche est composée par au moins un des matériaux, tels que l'étain, le cuivre, le nickel, le chrome, par des matériaux céramiques ou céramiques métalliques, ainsi que par tous les matériaux et alliages qui présentent une affinité avec le fer (5) et forment des couches et **en ce que** la couche est déposée par voie électrochimique, thermique ou au moyen d'un procédé réactif, en particulier le procédé PVD ou le procédé CVD.
 15. Piston d'un moteur à combustion interne, réalisé se-

lon l'une quelconque des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce que** la couche fonctionnelle (3) est déposée directement sur la surface (4) de la pièce (1).

5

- 16.** Chemise de cylindre d'un moteur à combustion interne, réalisée selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, **caractérisée en ce que** la couche fonctionnelle (3) est déposée directement sur la surface (4) de la pièce (1).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Figur 1

