



(11)

EP 2 344 685 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
08.06.2016 Patentblatt 2016/23

(51) Int Cl.:
C25D 15/02 ^(2006.01) **C25D 17/02** ^(2006.01)
C25D 21/10 ^(2006.01) **C25D 3/12** ^(2006.01)
C25D 5/00 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09752723.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2009/007420

(22) Anmeldetag: **16.10.2009**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2010/043402 (22.04.2010 Gazette 2010/16)

(54) **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VERSCHLEISSARMER
HARTBESCHICHTUNGEN**

METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING LOW-WEAR HARD COATINGS

PROCÉDÉ ET DISPOSITIF DE PRODUCTION DE REVÊTEMENTS DURS RÉSISTANT À L'USURE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **17.10.2008 CH 16312008**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.07.2011 Patentblatt 2011/29

(73) Patentinhaber: **Initonem AG
Schlieren (CH)**

(72) Erfinder: **HOTZ, René
CH-4600 Olten (CH)**

(74) Vertreter: **Stenger Watzke Ring
Intellectual Property
Am Seestern 8
40547 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**WO-A1-2008/101550 DE-A1- 2 247 956
DE-A1- 3 246 323 GB-A- 1 236 954
US-A- 3 081 239**

EP 2 344 685 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Herstellung verschleißarmer nickel- und borhaltiger Hartbeschichtungen auf Metalloberflächen.

[0002] Die Beschichtung von tribologisch oder anderweitig mechanisch hoch beanspruchten Metalloberflächen mit Hartbeschichtungen ist in vielfältiger Form aus dem Stand der Technik bekannt. Etablierte Verfahren zur Erzeugung von Hartbeschichtungen auf Metalloberflächen sind die PVD (Physical Vapour Deposition), CVD (Chemical Vapour Deposition), das Auftragsschweißen, das Flamspritzen oder auch die galvanotechnische Beschichtung mit Hartmetallen oder Hartmetalllegierungen.

[0003] Diese Verfahren finden Anwendungen in den Bereichen der Motorentechnologie und hier z. B. im Bereich der mechanisch stark beanspruchten Bauteile wie Ventile, Ventilschäfte, Nockenwellen etc. Weitere Anwendungsbereiche sind neben anderen auch die Bereiche der Hydrauliktechnik oder der Bereich der Druckindustrie, in welchen Kolben- oder Druckwalzen verschleißarme Oberflächen aufweisen müssen, um eine möglichst hohe Standzeit zu besitzen.

[0004] Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Erzeugung von Hartbeschichtungen auf Metalloberflächen besitzen Nachteile. Mit den Verfahren wie CVD, Flamspritzen oder Auftragsschweißen lassen sich in der Regel nur einfache geometrische Formen und relativ kleine Bauteile hartbeschichten. Die bekannten galvanotechnischen Methoden liefern oftmals keine ausreichende Härte der abgeschiedenen Schicht.

[0005] Die GB 1 236 954 A offenbart ein elektrolytisches Bad mit Feststoffbestandteilen, welche durch einen Gasstrom relativ zur zu beschichtenden Oberfläche bewegt werden. Der Gasstrom wird unter Druck durch eine Düse in das Becken eingedüst. Zum Zwecke der Verteilung wird der Gasstrom durch ein Sieb, beispielsweise aus Sintermetall, geführt.

[0006] Die WO 2008/101550 A1 offenbart das Einleiten eines Gasstroms oder eines Flüssigkeitsstroms in einen Elektrolyten, in welchem auch feste Bestandteile enthalten sind, um die Bestandteile relativ zur zu beschichtenden Oberfläche einer Walze zu bewegen. Die Ablagerungsgeschwindigkeit wird durch die Drehung der zu beschichtenden Walze gesteuert.

[0007] Die US 3,081,239 offenbart das Einleiten von Druckluft in ein Elektrolysebad über ein mit Düsen versehenes Leitungssystem.

[0008] Die DE 22 47 956 offenbart ein elektrolytisches Nickelbad, in welchem sich 50 - 500 g/l gepulverte Keramik befinden. Komprimierte Luft wird durch ein perforiertes Rohr in das Bad eingeströmt.

[0009] Bei allen vorbekannten Systemen wird in erster Linie Gas in das Bad eingeströmt, wobei vorzugsweise entlang der zu beschichtenden Oberfläche ein Gasstrom erzeugt wird. Dieser soll die abzulagernden festen Bestandteile praktisch an der zu beschichtenden Oberflä-

che vorbeiführen. Durch die allgemein entstehende Verwirbelung soll ein Dispergat aufrechterhalten werden. Eine Steuerung der Ablagerungsgeschwindigkeit ist mit den vorbekannten Systemen nicht möglich. Eine kontrollierte Einstromung über das Volumen des Beckens ist ebenso wenig möglich wie eine kontrollierte Ablagerung der Festbestandteile auf der zu beschichtenden Oberfläche.

[0010] Es ist daher die **Aufgabe** der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer Hartbeschichtung auf einer Metalloberfläche bereitzustellen, welches gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren verbesserte Eigenschaften besitzt. Darüber hinaus ist es Aufgabe der Erfindung, eine Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens bereitzustellen.

[0011] **Gelöst** wird diese Aufgabe hinsichtlich des Verfahrens durch ein Verfahren zur Herstellung einer verschleißarmen nickel- und borhaltigen Hartbeschichtung auf einer Metalloberfläche, wobei die zu beschichtende Metalloberfläche unter Anlegung einer Abscheidespannung mit einem nickelhaltigen Elektrolyten in Kontakt gebracht wird, welcher in Form eines Dispersionsbades Bor- oder Borverbindungspartikel enthält, mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Weitere Vorteile und Merkmale ergeben sich aus den Unteransprüchen.

[0012] Erfindungsgemäß werden die im Elektrolyten befindlichen Bor- oder Borverbindungspartikel während des Beschichtungsvorganges in Dispersion gehalten und ein Absetzen der Partikel wird verhindert. Vorteilhafterweise werden die Bor- oder Borverbindungspartikel mittels eines durch den Elektrolyten strömenden Gases in Dispersion gehalten. Hierbei strömt das Gas im wesentlichen entgegen der Schwerkraft durch den Elektrolyten.

[0013] Das im erfindungsgemäßen Verfahren durch den Elektrolyten strömende Gas ist vorteilhafterweise wenigstens ein Gas der Gruppe bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff, Helium, Neon, Argon, Kohlendioxid, Wasserstoff oder eine Mischung dieser. In einer Ausgestaltungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Gas Luft eingesetzt.

[0014] Das erfindungsgemäße Verfahren wird in einem Behälter durchgeführt, in welchem das Gas vom Behälterboden her durch den Elektrolyten zur Elektrolytoberfläche strömt.

[0015] Der Behälterboden ist flüssigkeitsdicht aber gasdurchlässig ausgestaltet und das Gas strömt durch den flüssigkeitsdichten aber gasdurchlässigen Behälterboden in den Elektrolyten. In einer Ausgestaltungsform des Verfahrens wird der flüssigkeitsdichte aber gasdurchlässige Behälterboden durch ein Diaphragma oder eine Membran gebildet.

[0016] Das erfindungsgemäße System hat den Vorteil, dass durch die den Behälterboden bildende flüssigkeitsdichte aber gasdurchlässige Membran ein weiträumiger Gasperlenstrom erzeugt werden kann, so dass das Dispergat in dem gesamten Volumen des Elektrolyten auf-

rechterhalten bleibt, ohne dass Ablagerungen am Boden möglich sind. Darüber hinaus ist eine Steuerung der Ablagerung durch Außendruckerzeugung möglich.

[0017] Durch Einstellung des Gasdruckes auf der dem Elektrolyten gegenüberliegenden Seite des flüssigkeitsdichten aber gasdurchlässigen Behälterbodens lässt sich erfindungsgemäß das Beschichtungsergebnis einstellen. Durch Änderung des Gasdruckes ändert sich die Menge des durch den Elektrolyten strömenden Gases, was aufgrund des als Diaphragma oder Membran ausgebildeten flüssigkeitsdichten aber gasdurchlässigen Behälterbodens feinperlig durch den Elektrolyten strömt. Hierdurch lässt sich der Dispersionsgrad der im Elektrolyten befindlichen Partikel einstellen.

[0018] Es ist bekannt, dass sich während der Elektrolyse im Bereich der Anode Partikelabscheidungen bilden, die den sogenannten Anodenschlamm erzeugen. Es ist im Stand der Technik bekannt, um die Anode eine Art Sack anzuordnen, um den Anodenschlamm aufzufangen und zu verhindern, dass dieser sich im Elektrolyten verteilt. Dabei besteht jedoch das Problem, dass dieser Anodensack nicht dicht für die Dispergate ist. Mit der Zeit backt also die Anode zu und hat eine ungleichmäßige Dispergatverteilung über die volle Höhe. Zur technischen Lösung trägt die Erfindung bei, dass die Anode mit einer ionenoffenen, schlamm- und dispergatdichten Membran umgeben ist. Unter Membran in diesem Zusammenhang wird im Rahmen der Erfindung eine Hülle aus einem Material verstanden, die für den jeweiligen Stoff und die jeweilige Richtung dicht bzw. offen ist.

[0019] Auf diese Weise wird gewährleistet, dass das Dispergat die Anode nicht zubacken kann und aufgrund der weiteren erfindungsgemäßen Ausbildung über die volle Höhe des Elektrolytbades die gleiche Dispergatverteilung vorliegt. Die Eigenschaft des Dispergates, an den Metallionen anodenseitig anzudocken, kommt durch die Konditionierung, d. h. die Leitfähigkeit.

[0020] Es gibt keine Einschränkungen bezüglich eines Temperaturbereiches, der Nickelkonzentration, der Bor- oder Borverbindungskonzentration, der Partikelgröße der im Elektrolyten dispergierten Bor- oder Borverbindungspartikel, des pH-Wertes oder der angelegten Abscheidespannung. Hierbei kann die Spannung als Gleichspannung, Pulsspannung oder als Revers-Pulsspannung angelegt werden. Hier liegen die üblichen Bereiche dieser Parameter im Rahmen der Erfindung.

[0021] Hinsichtlich der Vorrichtung wird die Aufgabe des Patenten gelöst, welcher dadurch gekennzeichnet ist, dass der Behälterboden flüssigkeitsdicht aber gasdurchlässig ausgebildet ist.

[0022] Der flüssigkeitsdichte aber gasdurchlässige Behälterboden wird vorteilhafterweise durch ein Diaphragma oder eine Membran gebildet.

[0023] Die erfindungsgemäße Vorrichtung weist eine Einrichtung zur Regelung des Gasdruckes auf der dem Elektrolyten gegenüberliegenden Seite des flüssigkeitsdichten aber gasdurchlässigen Behälterbodens auf.

[0024] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sowie der erfindungsgemäßen Vorrichtung lassen sich nickel- und borhaltige Hartbeschichtungen auf Metalloberflächen abscheiden.

[0025] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und der erfindungsgemäßen Vorrichtung abgeschiedenen Beschichtungen können neben Nickel und Bor weitere Bestandteile aufweisen. Diese Bestandteile sind wenigstens ein Element der Gruppe bestehend aus Titan, Chrom, Vanadium, Mangan, Molybdän, Magnesium, Kobalt, Kupfer, Zink, Niob, Wolfram, Zinn, Aluminium, Silizium, Phosphor, Kohlenstoff oder Stickstoff oder eine Verbindung dieser Elemente.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer verschleißarmen nickel- und borhaltigen Hartbeschichtung auf einer Metalloberfläche, wobei die zu beschichtende Metalloberfläche unter Anlegung einer Abscheidespannung mit einem nickelhaltigen Elektrolyten in Kontakt gebracht wird, welcher in Form eines Dispersionsbades Bor- oder Borverbindungspartikel enthält, wobei die im Elektrolyten enthaltenen Bor- oder Borverbindungspartikel während des Beschichtungsvorganges mittels eines durch den Elektrolyten strömenden Gases in Dispersion gehalten werden und ein Absetzen der Partikel verhindert wird, wobei das Verfahren in einem Behälter durchgeführt wird, in welchem das Gas vom Behälterboden her durch den Elektrolyten zur Elektrolytoberfläche strömt, in dem der Behälterboden flüssigkeitsdicht aber gasdurchlässig ausgebildet ist und das Gas durch den flüssigkeitsdichten aber gasdurchlässigen Behälterboden in den Elektrolyten strömt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das durch den Elektrolyten strömende Gas im wesentlichen entgegen der Schwerkraft durch den Elektrolyten strömt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das durch den Elektrolyten strömende Gas wenigstens ein Gas der Gruppe bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff, Helium, Neon, Argon, Kohlendioxid, Wasserstoff oder eine Mischung dieser ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der flüssigkeitsdichte aber gasdurchlässige Behälterboden durch ein Diaphragma oder eine Membran gebildet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gasdruck auf der dem Elektrolyten gegenüberliegenden Seite des flüssigkeitsdichten aber gasdurchlässigen Behälter-

bodens in Abhängigkeit des gewünschten Beschichtungsergebnisses eingestellt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren mit einer Gleichspannung, Puls-Spannung oder mit einer Revers-Puls-Spannung durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Anode mit einer ionenoffenen, schlamm- und dispergatdichten Membran abgeschirmt wird.
8. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, aufweisend einen Behälter zur Aufnahme des Elektrolyten, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Behälterboden flüssigkeitsdicht aber gasdurchlässig ausgebildet ist.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der flüssigkeitsdichte aber gasdurchlässige Behälterboden durch ein Diaphragma oder eine Membran gebildet wird.
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorrichtung eine Einrichtung zur Regelung des Gasdruckes auf der dem Elektrolyten gegenüberliegenden Seite des flüssigkeitsdichten aber gasdurchlässigen Bereiches des Behälterbodens aufweist.
11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Anode mit einer ionenoffenen, schlamm- und dispergatdichten Membran abgeschirmt ist.

Claims

1. A method for producing a low-wear hard coating containing nickel and boron on a metal surface, wherein the metal surface to be coated is brought into contact with an electrolyte containing nickel while applying a deposition voltage, which electrolyte contains boron or boron compound particles in form of a dispersion bath, wherein the boron or boron compound particles contained in the electrolyte are held in dispersion by means of a gas flowing through the electrolyte during the coating operation and a deposition of the particles is prevented, wherein the method is carried out in a container, in which the gas flows from the container bottom through the electrolyte towards the electrolyte surface, the container bottom is liquid proof but permeable to gas and the gas flows through the container bottom, which is liquid proof but permeable to gas, into the electrolyte.

2. A method according to claim 1, **characterized in that** the gas flowing through the electrolyte essentially flows against gravity through the electrolyte.

3. A method according to one of the claims 1 or 2, **characterized in that** the gas flowing through the electrolyte is at least one gas of the group consisting of nitrogen, oxygen, helium, neon, argon, carbon dioxide, hydrogen or a mixture of these ones.

4. A method according to claim 1, **characterized in that** the container bottom which is liquid proof but permeable to gas is formed by a diaphragm or a membrane.

5. A method according to one of the claims 1 through 4, **characterized in that** the gas pressure on the side of the container bottom, which is liquid proof but permeable to gas, opposite the electrolyte is set in dependence on the desired coating result.

6. A method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the method is carried out with a DC voltage, a pulse voltage or with a reverse pulse voltage.

7. A method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the anode is shielded by a membrane which is open to ions and sludge- and dispersed substance-tight.

8. A device for carrying out the method according to one of the preceding claims, comprising a container for receiving the electrolyte, **characterized in that** the container bottom is liquid proof but permeable to gas.

9. A device according to claim 8, **characterized in that** the container bottom which is liquid proof but permeable to gas is formed by a diaphragm or a membrane.

10. A device according to one of the claims 8 or 9, **characterized in that** the device comprises a means for regulating the gas pressure on the side of the area of the container bottom, which is liquid proof but permeable to gas, opposite the electrolyte.

11. A device according to one of the claims 8 through 10, **characterized in that** the anode is shielded by a membrane which is open to ions and sludge- and dispersant-tight.

Revendications

1. Procédé de formation d'un revêtement dur résistant à l'usure et contenant du nickel et du bore sur une surface métallique, la surface métallique à revêtir

- étant mise en contact avec un électrolyte contenant du nickel en appliquant une tension de dépôt, lequel électrolyte contient des particules de bore ou d'un composé de bore sous forme d'un bain de dispersion, les particules de bore ou d'un composé de bore contenus dans l'électrolyte étant maintenus en dispersion par un gaz qui passe par l'électrolyte pendant l'étape de revêtement et les particules étant empêchés de se déposer, le procédé étant exécuté dans un récipient, dans lequel la gaz s'écoule à partir du fond de récipient à travers l'électrolyte vers la surface d'électrolyte, le fond de récipient est étanche aux liquides mais perméable au gaz et la gaz passe à travers le fond de récipient étanche aux liquides mais perméable au gaz dans l'électrolyte.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le gaz s'écoulant à travers l'électrolyte passe essentiellement à travers l'électrolyte contre la gravité.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le gaz s'écoulant à travers l'électrolyte est au moins un gaz du groupe composé d'azote, d'oxygène, d'hélium, de néon, d'argon, de dioxyde de carbone, d'hydrogène ou est un mélange de ceux-ci.
4. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le fond de récipient étanche aux liquides mais perméable au gaz est formé par un diaphragme ou par une membrane.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la pression de gaz sur le côté du fond de récipient étanche aux liquides mais perméable au gaz lequel est opposé à l'électrolyte est réglée en fonction du résultat de revêtement désiré.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le procédé est exécuté avec une tension continue, une tension d'impulsions ou une tension d'impulsions reversées.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'anode est protégé par une membrane ouverte aux ions et étanche aux boues et aux substances dispersées.
8. Dispositif d'exécution du procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant un récipient pour recevoir l'électrolyte, **caractérisé en ce que** le fond de récipient est étanche aux liquides mais perméable au gaz.
9. Dispositif selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le fond de récipient étanche aux liquides mais perméable au gaz est formé par un diaphragme ou par une membrane.
10. Dispositif selon l'une des revendications 8 ou 9, **caractérisé en ce que** le dispositif comprend un moyen de réglage de la pression de gaz sur le côté de la partie du fond de récipient étanche aux liquides mais perméable au gaz lequel est opposé à l'électrolyte.
11. Dispositif selon l'une des revendications 8 à 10, **caractérisé en ce que** l'anode est protégé par une membrane ouverte aux ions et étanche aux boues et aux substances dispersées.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- GB 1236954 A [0005]
- WO 2008101550 A1 [0006]
- US 3081239 A [0007]
- DE 2247956 [0008]