



(11)

EP 3 480 338 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
08.05.2019 Patentblatt 2019/19

(51) Int Cl.:
C23C 18/36 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18201278.1**

(22) Anmeldetag: **18.10.2018**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL 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 RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(72) Erfinder:
• **Egli, André**
6010 Kriens (CH)
• **Schnippering, Mathias**
8400 Winterthur (CH)

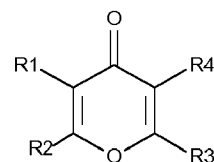
(74) Vertreter: **Moser Götze & Partner Patentanwälte mbB**
Paul-Klinger-Strasse 9
45127 Essen (DE)

(30) Priorität: **07.11.2017 DE 102017125954**

(71) Anmelder: **RIAG Oberflächentechnik AG**
9545 Wängi (CH)

(54) **STROMLOSE ABSCHIEDUNG EINER NICKEL-PHOSPHOR LEGIERUNG UND ENTSPRECHENDER ELEKTROLYT**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Nickel-Phosphor-Legierung, bei dem ein metallisches Substrat in einen wässrigen Elektrolyten getaucht wird, der zumindest Nickelkationen, Hypophosphitionen, Stabilisatoren und Komplexbildner enthält, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt zusätzlich Pyrone der Formel I



I

oder deren Derivate oder Salze enthält, wobei R1, ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxygruppe, R2 eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe oder eine Hydroxymethylgruppe, R3 ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxygruppe und R4 ein Wasserstoffatom, eine Hydroxygruppe oder eine Methylketongruppe darstellt, und einen entsprechenden Elektrolyten.

EP 3 480 338 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein chemisches, d. h. außen stromloses Verfahren zur Erzeugung einer Nickel-Legierung durch stromlose Metallabscheidung in einem wässrigen Elektrolyten sowie einen entsprechenden Elektrolyten.

[0002] Chemisch Nickel Phosphor wird als Korrosions- und Verschleißschutz i. d. R. auf metallische Werkstoffe abgeschieden in Form eines Nickelüberzugs. Im Gegensatz zu galvanischen Nickelverfahren wird zur Abscheidung kein elektronischer Strom verwendet.

[0003] Bei diesen Nickel-Legierungen geht es um eine Nickel-Phosphor-Legierung, die man insbesondere in funktionellen Einsatzbereichen verwendet. Über den in der Schicht abgeschiedenen Phosphor kann man die Schichteigenschaften steuern. Hierbei unterscheidet man zwischen einem hohen (10-14 Gew.-%), mittleren (9-12 Gew.-%) und niedrigen (3-7 Gew.-%) Phosphorgehalt.

[0004] So ist aus der EP 1 330 558 B1 ein Verfahren zur Herstellung einer bleifreien Nickel-Legierung bekannt, bei dem ein metallisches Substrat in einen wässrigen Elektrolyten getaucht wird, der Nickelkationen, Hypophosphitionen, Bismutionen in einer Konzentration an Bismut von höchstens 0,3 ppm und Antimonionen in einer Konzentration an Antimon von mindestens 10 ppm enthält.

[0005] Ein Elektrolyt zur Herstellung bleifreier, außen stromlos erzeugter Nickelschichten ist aus der US 2,884,344 bekannt. Entsprechend dem dort beschriebenen Verfahren werden dem Elektrolyten mindestens zwei Kationen hinzugefügt, ausgewählt aus der Gruppe von Antimon, Arsen und Bismut.

[0006] Diese autokatalytische Abscheidung von Nickel und Mitabscheidung von Phosphor in Gegenwart von Natriumhypophosphit zur Herstellung von Nickel-Phosphor-Legierungen hat sich in den letzten Jahrzehnten von einem Nischenprodukt zu einem bedeutenden Verfahren in der galvanischen Industrie entwickelt.

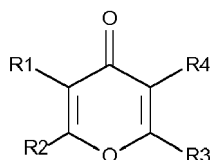
[0007] Die resultierenden Schichten weisen aufgrund des mitabgeschiedenen Phosphors eine erheblich verbesserte Korrosionsbeständigkeit und Härte auf.

[0008] Aufgrund ihrer exzellenten Korrosionsbeständigkeit/Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit sind dabei Nickel-Legierungen erwünscht, die einen besonders hohen Phosphorgehalt aufweisen.

[0009] Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung einer außen stromlos erzeugten Nickel-Legierung bereitzustellen, das eine besonders hohe Einbaurrate bzw. Mitabscheidung von Phosphor bewirkt. Eine weitere Aufgabe besteht in der Bereitstellung eines dafür geeigneten Elektrolyten.

[0010] Diese Aufgabe wird durch das in Anspruch 1 wiedergegebene Verfahren bzw. dem in Anspruch 7 angegebenen Elektrolyten gelöst.

[0011] Erfindungsgemäß ist erkannt worden, dass das Verfahren durch Verwendung eines Elektrolyten zusätzlich enthaltend Pyrone der Formel I



I

oder deren Derivate oder Salze (die im wässrigem Medium die entsprechende Verbindung freisetzen), wobei R1 ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxygruppe, R2 eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe oder eine Hydroxymethylgruppe, R3 ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxygruppe und R4 ein Wasserstoffatom, eine Hydroxygruppe oder eine Methylketongruppe darstellt, zu hohen Phosphorabscheidungen und somit zu Nickel-Phosphor-Legierungen mit hohem Phosphorgehalt führt.

[0012] Mit anderen Worten, es können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Nickel-Phosphor-Legierungen hergestellt werden, die einen Phosphoranteil von größer 10 Gew.-% bezogen auf alle Bestandteile der Legierung aufweisen. Vorzugsweise wird eine so hohe Abscheiderate erreicht, dass ein Phosphoranteil von größer 11 Gew.-% bezogen auf alle Bestandteile der Legierung erreicht wird.

[0013] Bei den Pyronen der Formel I kann es sich also unter anderem um Ethylmaltol, Kojisäure oder Dehydracetsäure (DHA) handeln.

[0014] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform stellt R1 eine Hydroxylgruppe, R2 eine Ethylgruppe und R3 sowie R4 ein Wasserstoffatom in einem Pyron der Formel I dar. Mit anderen Worten, die Verwendung von Ethylmaltol als Zusatz ist besonders bevorzugt und es werden besonders gute Ergebnisse mit diesem Pyron hinsichtlich der Phosphoranteile erzielt. Hiermit können Phosphor-Legierungsanteile von über 11 Gew.-% erreicht werden.

[0015] Ferner hat sich herausgestellt, dass, wenn der Elektrolyt zusätzlich Ascorbinsäure, *iso*-Ascorbinsäure oder deren Salze enthält, neben einer hohen Phosphoreinbaurate auch eine Beschleunigung der Abscheidung des Phosphors erreicht werden kann und zwar ohne die Zuhilfenahme von schwefelhaltigen Verbindungen oder weiteren Halbmetallen, wie Selen und Tellur. Insbesondere kann eine Abscheidegeschwindigkeit von allgemein mehr als 12 μm , spezieller mehr als 16 μm und im Idealfall mehr als 20 μm pro Stunde erreicht werden.

[0016] Die Zugabe von Ascorbinsäure oder *iso*-Ascorbinsäure bzw. deren Salze führt in keiner Weise zu einer Stabilitätseinbuße. Ascorbinsäure stabilisiert im Gegenteil das System, wie das von einem zwei-zähligen Liganden zu erwarten ist. Auf der anderen Seite beschleunigen Ascorbinsäuren die Abscheidung ähnlich, wie das von Schwefelverbindungen her bekannt ist.

Alternativ können die bekannten Schwefelverbindungen eingesetzt werden.

Die beiden Arten von Beschleunigung schließen sich nicht aus und können addiert werden, d. h. neben Ascorbinsäure können auch schwefelhaltige Verbindungen bekannter Art eingesetzt werden. Es ist daher möglich mittel-phosphorige Verfahren auf bis zu 40 μm pro Stunde und hoch-phosphorige Verfahren auf über 20 μm pro Stunde zu beschleunigen.

[0017] Ebenso hat sich herausgestellt, dass, wenn der Elektrolyt zusätzlich eine Mono-Hydroxy-Carbonsäure oder deren Salze enthält, eine weitere Verbesserung der Phosphoranteile unter Beibehaltung der Abscheidegeschwindigkeit erreicht werden kann.

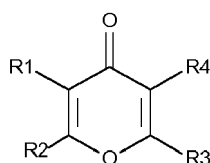
[0018] Bevorzugt ist es, wenn die Pyrone der Formel I in einer Menge zwischen 5 ppm und der Löslichkeitsgrenze, vorzugsweise zwischen 0,1 g/L und 25 g/L, besonders bevorzugt zwischen 0,5 g/L und 20 g/L enthalten sind.

[0019] Wird das Verfahren bei einer Temperatur des Elektrolyten von mindestens 85 °C, vorzugsweise mindestens 92 °C durchgeführt, kann eine deutliche Erhöhung der Abscheidegeschwindigkeit erzielt werden. Diese Erhöhung erfolgt nicht kontinuierlich, sondern stufenartig. Das heißt, dass sich drei diskrete Temperaturbereiche bilden: (i) unterhalb von 85°C findet analog zu den bekannten Verfahren praktisch keine Abscheidung statt, (ii) zwischen 86 und 91°C findet eine im Vergleich zu traditionellen Verfahren 50 bis 70 % schnellere Abscheidung statt und (iii) ab 92°C hat man mindestens eine Verdopplung der Abscheidegeschwindigkeit.

[0020] Des Weiteren weisen Vertreter (z. B. Ethylmaltol, Kojisäure, DHA) der genannten Stoffklasse pK-Werte zwischen 5 und 10 auf, was es ermöglicht, den pH-Wert der Beschichtungslösung auf über 5 zu erhöhen, ohne dass dabei die Konzentration freier Nickelionen in wässriger Lösung erhöht werden würde. Diese Erhöhung des pH-Werts begünstigt die reduzierenden Eigenschaften des Hydrophosphits, wodurch die Abscheidegeschwindigkeit zusammen mit der Ascorbinsäure insgesamt mehr als verdoppelt wird, ohne dass dabei der Phosphor-Einbau beeinträchtigt wird.

Eine besonders hohe Abscheidegeschwindigkeit wird bei Erhöhung des pH-Werts auf über 5 und bei gleichzeitiger Verwendung der Ascorbinsäure erzielt.

[0021] Gegenstand der Erfindung ist entsprechend auch ein wässriger Elektrolyt zur Herstellung von Nickel-Phosphor-Legierungen enthaltend zumindest Nickelkationen, Hypophosphitionen, Stabilisatoren, Komplexbildner und Reduktionsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt zusätzlich Pyrone der Formel I



I

oder deren Derivate oder Salze (die im wässrigen Medium die entsprechende Verbindung freisetzen), wobei R1 ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxygruppe, R2 eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe oder eine Hydroxymethylgruppe, R3 ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxygruppe und R4 ein Wasserstoffatom, eine Hydroxygruppe oder eine Methylketongruppe darstellt.

[0022] Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

[0023] Ein Liter einer wässrigen Lösung bestehend aus 5 g/L Ni^{2+} -Kationen, als Nickelsulfat eingesetzt, 40 g/L Natriumhypophosphit Monohydrat, 35 g/L *iso*-Ascorbinsäure, 45 g/L Milchsäure, 35 g/L Ethylmaltol, 2 g/L Natriumsaccharin und 1 ppm Pb^{2+} -Kationen, als Bleiacetat eingesetzt, wurden bei einem pH von 4,5 (eingestellt mit Natriumcarbonat) auf 93°C erwärmt.

[0024] Darin wurde ein Edel-/Stahlplättchen mit einer Gesamtoberfläche von 1 dm^2 , welches vorgängig für 15 Minuten in einer handelsüblichen Heißentfettung mit Ultraschall gereinigt und anschließend während 4 Minuten in einer 10-prozentigen Salzsäurelösung aktiviert wurde, während einer Stunde beschichtet. Das Gewicht des Plättchens wurde gewogen, die Schicht mit halbkonzentrierter Salpetersäure abgeätzt, das Gewicht wiederum bestimmt und der Nickel- und Phosphorgehalt in der Ätzlösung mittels ICP-OES (inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy;

Instrument der Firma Agilent Technologies (720 Series)) nach DIN ISO 4527 bestimmt.

[0025] Die Schicht wies bei einer Abscheidegeschwindigkeit von 17 μm pro Stunde einen P-Legierungsanteil von 11,2 Gew.-% (bezogen auf alle Bestandteile der Legierung) auf.

[0026] Ein Vergleichsbeispiel ohne Hydroxy-gamma-Pyron-Verbindung mit einer Lösung bestehend aus 5 g/L Ni^{2+} -Kationen, als Nickelsulfat eingesetzt, 40g/L Natriumhypophosphit-Lösung, 22 g/L Bernsteinsäure, 45 g/L Milchsäure, 5 g/L Natriumsaccharin und 1 ppm Pb^{2+} -Kationen, als Bleiacetat eingesetzt, resultierte bei einem pH-Wert von 4.5 und 93°C in einer Abscheidegeschwindigkeit von 12 μm pro Stunde und einem P-Legierungsanteil von 8,4 Gew.-%.

[0027] In weiteren Ausführungsbeispielen 2 bis 9 wurde analog zum obigen Beispiel ein Liter einer wässrigen Lösung erwärmt, der die in der folgenden Tabelle 1 dargestellten Gehalte an Zusatzstoffen enthielt.

Tabelle 1:

Nr.	DHA	Kojisäure	Milchsäure	Äpfelsäure	Ethylmaltol	Natriumsaccharin	Natriumhypophosphit Monohydrat	Nickel
	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L
2	3,0	0,2	50	-	-	5	40	5
3	3,0	0,6	30	12,0	-	5	40	5
4	3,0	-	50	-	-	5	40	5
5	-	4,0	50	-	-	5	40	5
6	3,0	6,0	50	-	-	5	40	5
7	2,0	1,0	32	11,9	-	5	40	5
8	3,5	6,0	50	-	1,0	5	40	5
9	3,0	6,0	50	-	-	5	40	5

[0028] Darin wurde ein Edel-/Stahlplättchen entsprechend der obigen Angaben beschichtet und anschließend untersucht.

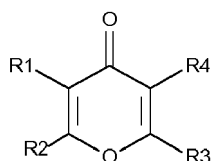
[0029] Die bei diesen Versuchen eingestellten pH-Werte sowie Temperaturen sind in der Tabelle 2 aufgelistet, zusammen mit den erhaltenen Ergebnissen, nämlich dem Phosphorgehalt (P-Legierungsanteil) und der Abscheidegeschwindigkeit.

Tabelle 2:

Nr.	Temp. °C	pH	Abscheidegeschwindigkeit $\mu\text{m/h}$	P-Gehalt Gew.-%
2	92	5,5	16,8	>11
3	92	5,5	18,0	>11
4	90	5,0	17,1	>11
5	90	5,0	16,9	>11
6	90	5,0	17,2	>11
7	90	5,0	15,2	>11
8	95	5,0	17,3	>11
9	95	5,3	23,1	>11

Patentansprüche

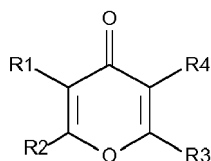
- Verfahren zur Herstellung einer Nickel-Phosphor-Legierung, bei dem ein metallisches Substrat in einen wässrigen Elektrolyten getaucht wird, der zumindest Nickelkationen, Hypophosphitionen, Stabilisatoren und Komplexbildner enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt zusätzlich Pyrone der Formel I



I

oder deren Derivate oder Salze enthält, wobei R1 ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxygruppe, R2 eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe oder eine Hydroxymethylgruppe, R3 ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxygruppe und R4 ein Wasserstoffatom, eine Hydroxygruppe oder eine Methylketongruppe darstellt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** R1 eine Hydroxylgruppe, R2 eine Ethylgruppe und R3 sowie R4 ein Wasserstoffatom in einem Pyron der Formel I darstellt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt zusätzlich Ascorbinsäure, *iso*-Ascorbinsäure und/oder deren Salze und/oder eine in dem Elektrolyten L-Ascorbinsäure oder *iso*-Ascorbinsäure erzeugende Substanz, vorzugsweise in einer Menge zwischen 0,5 g/L und 100 g/L enthält.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt zusätzlich eine Mono-Hydroxy-Carbonsäure oder deren Salze enthält.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Pyrone der Formel I oder deren Derivate oder Salze in einer Menge zwischen 5 ppm und der Löslichkeitsgrenze, vorzugsweise zwischen 0,1 g/L und 25 g/L enthalten sind.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren bei einer Temperatur des Elektrolyten von mindestens 85 °C, vorzugsweise mindestens 92 °C durchgeführt wird.
7. Wässriger Elektrolyt zur Herstellung von Nickel-Phosphor-Legierungen enthaltend zumindest Nickelkationen, Hydrophosphitionen, Stabilisatoren, und Komplexbildner, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt zusätzlich Pyrone der Formel I



- oder deren Derivate oder Salze enthält, wobei R1, ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxygruppe, R2 eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe oder eine Hydroxymethylgruppe, R3 ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxygruppe und R4 ein Wasserstoffatom, eine Hydroxygruppe oder eine Methylketongruppe darstellt.
8. Wässriger Elektrolyt nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt zusätzlich Ascorbinsäure, *iso*-Ascorbinsäure und/oder deren Salze und/oder eine in dem Elektrolyten L-Ascorbinsäure oder *iso*-Ascorbinsäure erzeugende Substanz, vorzugsweise in einer Menge zwischen 0,5 g/L und 100 g/L enthält und/oder eine Mono-Hydroxy-Carbonsäure oder deren Salze enthält.
9. Wässriger Elektrolyt nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt die Pyrone der Formel I oder deren Derivate oder Salze in einer Menge zwischen 5 ppm und der Löslichkeitsgrenze, vorzugsweise zwischen 0,1 g/L und 25 g/L enthält.
10. Wässriger Elektrolyt nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt ein Pyron der Formel I enthält, in der R1 eine Hydroxylgruppe, R2 eine Ethylgruppe und R3 sowie R4 ein Wasserstoffatom darstellt.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 18 20 1278

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	US 2004/144285 A1 (STARK FRANZ-JOSEF [DE] ET AL) 29. Juli 2004 (2004-07-29) * Zusammenfassung; Ansprüche 1, 7, 15; Beispiel 1 * * Absatz [0013] - Absatz [0014] * * Absatz [0017] * * Absatz [0025] *	1-10	INV. C23C18/36
Y	EP 1 167 582 A1 (SHIPLEY CO LLC [US]) 2. Januar 2002 (2002-01-02) * Absatz [0019] * * Absatz [0021] * * Absatz [0024] - Absatz [0026] * * Absatz [0031] *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 17. Dezember 2018	Prüfer Telias, Gabriela
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 18 20 1278

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17-12-2018

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
	US 2004144285	A1	29-07-2004	AT 498707	T	15-03-2011
				CN 1497062	A	19-05-2004
15				DE 10246453	A1	15-04-2004
				EP 1413646	A2	28-04-2004
				ES 2357943	T3	04-05-2011
				JP 4091518	B2	28-05-2008
				JP 2004124261	A	22-04-2004
				KR 20040031629	A	13-04-2004
20				US 2004144285	A1	29-07-2004

	EP 1167582	A1	02-01-2002	DE 60113333	T2	06-07-2006
				EP 1167582	A1	02-01-2002
				JP 2002121692	A	26-04-2002
25				KR 20020003104	A	10-01-2002
				TW 1225524	B	21-12-2004
				US 2002153260	A1	24-10-2002
				US 2004086697	A1	06-05-2004

30						
35						
40						
45						
50						
55						

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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

- EP 1330558 B1 [0004]
- US 2884344 A [0005]