

(19)



(11)

EP 3 650 586 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
13.05.2020 Patentblatt 2020/20

(51) Int Cl.:
C25D 5/36 (2006.01) C25D 7/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **19203142.5**

(22) Anmeldetag: **15.10.2019**

(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

(30) Priorität: **09.11.2018 DE 102018219181**

(71) Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT zur
Förderung
der angewandten Forschung e.V.
80686 München (DE)**

(72) Erfinder: **PFEIFFER, Wulf
79331 Teningen (DE)**

(74) Vertreter: **Pfenning, Meinig & Partner mbB
Patent- und Rechtsanwälte
Theresienhöhe 11a
80339 München (DE)**

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG GALVANISCH BESCHICHTETER BAUTEILE UND
GALVANISCH BESCHICHTETES BAUTEIL**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung galvanisch beschichteter Bauteile. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Randschicht eines zu beschichtenden Bauteils einer mechanischen Behandlung unterzogen, bei welcher die Randschicht zu-

mindest abschnittsweise verformt wird, wobei dadurch die Struktur der Randschicht zumindest abschnittsweise modifiziert wird und in den modifizierten Abschnitten der Randschicht Wasserstofffallen erzeugt werden.

EP 3 650 586 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung galvanisch beschichteter Bauteile. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Randschicht eines zu beschichtenden Bauteils einer mechanischen Behandlung unterzogen, bei welcher die Randschicht zumindest abschnittsweise verformt wird, wobei dadurch die Struktur der Randschicht zumindest abschnittsweise modifiziert wird und in den modifizierten Abschnitten der Randschicht Wasserstofffallen erzeugt werden. Anschließend wird zumindest auf einem Teil der Oberfläche der mechanisch behandelten Randschicht des zu beschichtenden Bauteils eine Beschichtung galvanisch abgeschieden, wobei bei der galvanischen Abscheidung Wasserstoff freigesetzt wird, welcher zumindest teilweise in die mechanisch behandelte Randschicht eindringt. Erfindungsgemäß binden die in den modifizierten Abschnitten der Randschicht erzeugten Wasserstofffallen im Wesentlichen den gesamten bei der galvanischen Abscheidung in Schritt b) in die mechanisch behandelte Randschicht eindringenden Wasserstoff. Auf diese Weise können aus Wasserstoffversprödung resultierende Schäden am Bauteil vermieden werden, was zu verbesserten Festigkeitseigenschaften des Bauteils, insbesondere zu einer erhöhten Dehngrenze beziehungsweise einer verminderten Sprödigkeit, einer länger andauernden Stabilität sowie höheren Langlebigkeit des Bauteils führt. Die vorliegende Erfindung betrifft zudem auch ein mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbares Bauteil sowie die Verwendung eines solchen Bauteils.

[0002] Die galvanische Beschichtung von Bauteilen mit dem Zweck des Korrosions- oder Verschleißschutzes ist in vielen Fällen unverzichtbarer und oft letzter Schritt von Bauteilgestehungsprozessen. Bedingt durch die elektrochemischen Wirkprinzipien galvanischer Beschichtungsprozesse wird stets als Nebenprodukt auch atomarer Wasserstoff freigesetzt. Atomarer Wasserstoff kann unter bestimmten Randbedingungen leicht in den zu beschichtenden Werkstoff eindringen und dort, beispielsweise in hochfesten Stählen, aber auch in vielen anderen metallischen Legierungen, zur gefürchteten Wasserstoffversprödung führen. Wasserstoffversprödung kann sich in einem zeitlich verzögerten, unerwartetem Bauteilversagen äußern oder auch in Versagen deutlich unterhalb der Dehn- oder Festigkeitsgrenze, oder bei einer verminderten Anzahl wechselnder Belastungen (Schwingbeanspruchung).

[0003] Eine Bauteilschädigung durch Wasserstoffversprödung verlangt das gleichzeitige Vorliegen der folgenden drei Randbedingungen:

- Diffusibler Wasserstoff im Werkstoffgefüge in ausreichender Menge
- Belastung durch signifikante externe oder interne Zugspannungen

- Wasserstoffempfindlicher Werkstoff

[0004] Dementsprechend werden bisher, mit Bezug auf die galvanische Schichtabscheidung, die folgenden verfügbaren Maßnahmen zur Minderung bzw. Vermeidung des Effekts der Wasserstoffversprödung angewandt:

- Verwendung von Inhibitoren zur Verminderung des Wasserstoffeintrags, wie z.B. beschrieben in Friede et al. (I. Friede, P. Hülser, "Wasserstoffversprödung einfach und sicher bestimmen", JOT 4, 2007)
- Wärmebehandlung nach der Schichtabscheidung zum Austreiben des ins Werkstoffgefüge eingedrungenen Wasserstoffs, wie z.B. beschrieben in SAE AMS2406N, Plating, Chromium Hard Deposit, 2015
- Einbringung von Druckeigenspannungen welche der späteren Belastung durch Zugspannungen entgegenwirken, wie z.B. beschrieben in Friede et al. sowie in SAE AMS2406N, Plating, Chromium Hard Deposit, 2015

[0005] Diese bisherigen Lösungen haben jedoch diverse Nachteile.

[0006] Da die Wirksamkeit von Inhibitoren begrenzt ist, muss, beispielsweise bei Bauteilen aus hochfesten Stählen, direkt an die Schichtabscheidung eine Wärmebehandlung erfolgen. Erhöhte Temperaturen lösen weniger fest in Wasserstofffallen gebundenen Wasserstoff, erhöhen die Diffusibilität (Beweglichkeit) des Wasserstoffs im Werkstoffgefüge und erleichtern eine Effusion des Wasserstoffs.

[0007] Bedingt durch die Begrenzung der Wärmebehandlungstemperaturen und Zeiten zur Vermeidung unerwünschter Gefüge- und Festigkeitsveränderungen (bei hochfesten Stählen typischerweise 190 °C- 210 °C) ist ausreichendes Austreiben von Wasserstoff nicht immer gegeben. Zudem soll die Wärmebehandlung möglichst rasch nach der Beschichtung erfolgen, um eine Rekombination des atomaren Wasserstoffs zu molekularem Wasserstoff, mit der damit verbundenen Gefahr der Blisterbildung, oder eine Diffusion in festigkeitsbeeinflussende Gefügebereiche im Volumen zu verhindern. Dies ist bei größeren Bauteilen nicht immer einzuhalten. Auch ist die übliche Praxis, beispielsweise galvanisch verzinkte Verbindungselemente 4 Stunden bei etwa 190 °C zu tempern, unzureichend, um Wasserstoff zu extrahieren, weil Zink eine wirksame Barriere für die Wasserstoffdiffusion ist. Es hat sich gezeigt, dass eine Temperdauer von 4 Stunden sogar nachteilig sein kann und zu gelegentlichen Ausfällen führen kann.

[0008] Die Verwendung von Inhibitoren und der Einsatz von Wärmebehandlungsverfahren sind deshalb oft nicht ausreichend für einen sicheren Ausschluss einer Wasserstoffversprödung.

[0009] In Fällen unklaren Wasserstoffeinflusses ist die

Wirksamkeit von Inhibitoren durch begleitende Beschichtungsversuche an Probenmaterial oder der Erfolg der Wärmebehandlung durch aufwändige Festigkeitsuntersuchen nachzuweisen. Untersuchungen an separatem Probematerial mit vom Bauteil abweichender Geometrie und Materialvolumen können jedoch nicht immer einen sicheren Ausschluss der Wasserstoffversprödung des Bauteils gewährleisten, wenn Diffusionswege und -Zeiten, Gefüge-, Verformungs-, und Eigenspannungszustände, nicht identisch sind.

[0010] Deshalb wird in einigen Fällen hochbeanspruchter Bauteile versucht, durch Einbringen von Druckeigenspannungen in oberflächennahe Bauteilbereiche der späteren Betriebsbelastung durch Zugspannungen entgegenzuwirken und damit die Entstehung und Ausbreitung von Rissen in der möglicherweise durch Wasserstoff versprödeten Randschicht zu behindern. Typisches Verfahren ist das Kugelstrahlen. Das Kugelstrahlen vor galvanischer Beschichtung wird bevorzugt auf schwingbeanspruchte Bauteile angewandt und ist nicht auf rotationssymmetrische Geometrien beschränkt. Es hat weite Verbreitung im Luftfahrtbereich gefunden und ist dort für hochfeste, hartverchromte Bauteile zwingend vorgeschrieben. In der EP 1 920 088 wurde auch über ein Kugelstrahlverfahren für bereits beschichtete Bauteile berichtet, welches zusätzlich das Ziel verfolgt, günstige Eigenspannungen auch in der Schicht zu erzeugen.

[0011] Die Minderung der Auswirkung der Wasserstoffversprödung durch Kugelstrahlen ist jedoch durch zwei Faktoren nicht gesichert: Erstens werden typischer Weise nur bis maximal 0,2 mm Tiefe signifikante Druckeigenspannungen eingebaut. Zudem können diese Druckeigenspannungen im Verlauf einer Schwingbeanspruchung teilweise oder weitgehend wieder abgebaut werden.

[0012] Somit ist bisher keine zufriedenstellende Methode bekannt, mit der Wasserstoffversprödung in galvanisch beschichteten Bauteilen effektiv und langanhaltend vermieden bzw. deutlich vermindert werden kann.

[0013] Ausgehend hiervon war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung galvanisch beschichteter Bauteile anzugeben, bei denen die Gefahr von Schäden durch Wasserstoffversprödung gemindert ist, und somit einer durch Wasserstoff verursachten Verminderung der Dehn- oder Festigkeitsgrenze des galvanisch beschichteten Bauteils, oder einer Verminderung der ertragbaren wechselnden Belastungen (Schwingbeanspruchung) entgegengewirkt wird.

[0014] Diese Aufgabe wird bezüglich eines Verfahrens zur Herstellung galvanisch beschichteter Bauteile mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 und bezüglich eines galvanisch beschichteten Bauteils mit den Merkmalen des Patentanspruchs 10 gelöst. In Patentanspruch 14 werden Verwendungsmöglichkeiten des erfindungsgemäßen galvanisch beschichteten Bauteils angegeben. Die jeweilig abhängigen Patentansprüche stel-

len dabei vorteilhafte Weiterbildungen dar.

[0015] Erfindungsgemäß wird somit ein Verfahren zur Herstellung galvanisch beschichteter Bauteile beschrieben, bei welchem

a) eine Randschicht eines zu beschichtenden Bauteils einer mechanischen Behandlung unterzogen wird, bei welcher die Randschicht zumindest abschnittsweise verformt wird, wobei dadurch die Struktur der Randschicht zumindest abschnittsweise modifiziert wird und in den modifizierten Abschnitten der Randschicht Wasserstofffallen erzeugt werden, und

b) zumindest auf einem Teil der Oberfläche der mechanisch behandelten Randschicht des zu beschichtenden Bauteils eine Beschichtung galvanisch abgeschieden wird, wobei bei der galvanischen Abscheidung Wasserstoff freigesetzt wird, welcher zumindest teilweise in die mechanisch behandelte Randschicht eindringt,

wobei die in den modifizierten Abschnitten der Randschicht erzeugten Wasserstofffallen im Wesentlichen den gesamten bei der galvanischen Abscheidung in Schritt b) in die mechanisch behandelte Randschicht eindringenden Wasserstoff binden.

[0016] Dadurch, dass die in den modifizierten Abschnitten der Randschicht erzeugten Wasserstofffallen im Wesentlichen den gesamten bei der galvanischen Abscheidung in Schritt b) in die mechanisch behandelte Randschicht eindringenden Wasserstoff binden, wird erreicht, dass dieser Wasserstoff nicht weiter in das Bauteil eindringen kann, sondern stattdessen in der Randschicht verbleibt. Mit anderen Worten kann somit erreicht werden, dass der Wasserstoff nicht in die zentralen und für die Stabilität des Bauteils entscheidenden Bereiche gelangt. In diesen Bereichen wird somit die Gefahr einer Wasserstoffversprödung deutlich gemindert. In der Folge weist das Bauteil eine länger andauernde Stabilität bzw. eine höhere Langlebigkeit auf.

[0017] In Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Vorbehandlung des galvanisch zu beschichtenden Bauteils vor der galvanischen Beschichtung durchgeführt. Hierbei wird eine Randschicht des zu beschichtenden Bauteils einer mechanischen Behandlung unterzogen. Unter einer Randschicht wird dabei ein schichtförmiger Bereich des Bauteils verstanden, der sich am Rand des Bauteils befindet und vorzugsweise im Wesentlichen parallel zum Rand des Bauteils verläuft. Bei der mechanischen Behandlung wird die Randschicht zumindest abschnittsweise verformt. Die erfindungsgemäß in Schritt a) angewandte mechanische Behandlung hat zum Ziel, die Struktur der Randschicht, d.h. die atomare Struktur bzw. die Kristallstruktur des Materials in der Randschicht, zumindest abschnittsweise zu modifizieren. Mit anderen Worten verändert sich die atomare Struktur bzw. die Kristallstruktur in der Randschicht zu-

mindest abschnittsweise. Die Strukturmodifizierung kann eine Kornfeinung, eine Erhöhung der Versetzungsdichte (d.h. Erhöhung der Dichte von Störungen in der geordneten Kristallstruktur), und/oder eine Entstehung von Gleitstufen (Abscherungen in oder zwischen Körnern) beinhalten. Insbesondere können bei der Strukturmodifizierung Versetzungen entstehen, d.h. Defekte in der atomaren Struktur bzw. der Kristallstruktur.

[0018] Im Weiteren werden durch die mechanische Behandlung bzw. die zumindest abschnittsweise Verformung in Schritt a) in den modifizierten Abschnitten der Randschicht Wasserstofffallen erzeugt. Bei Wasserstofffallen handelt es sich dabei um spezielle Strukturelemente in der atomaren Struktur bzw. der Kristallstruktur eines Materials, in denen Wasserstoff, vorzugsweise dauerhaft, gebunden werden kann. Als Wasserstofffallen kommen primär Versetzungen, Korngrenzen (Kornfeinung, Entstehung von Kornzwillingen), Gleitstufen sowie andere durch die zumindest abschnittsweise Verformung bewirkte Veränderungen bzw. Modifizierungen in der atomaren Struktur bzw. Kristallstruktur in Frage. Zudem können Wasserstofffallen z.B. auch durch Umwandlungen von metastabilen Zuständen entstehen, z.B. im Stahl: Restaustenit in Martensit. Die Fähigkeit von Wasserstofffallen, Wasserstoff einzufangen zu halten bzw. zu binden, kann durch deren Bindungsenergie quantifiziert werden. Dazu wird das Material erhitzt und beobachtet, bei welcher Temperatur die Falle den Wasserstoff wieder freigibt.

[0019] Mit der zumindest abschnittswisen Modifizierung der Struktur der Randschicht kann auch eine zumindest abschnittsweise Verfestigung der Randschicht einhergehen. Mit einer solchen Verfestigung wird in der Metallbearbeitung und Metallverarbeitung eine Materialveränderung bezeichnet, die zu einer erhöhten Festigkeit oder auch einer erhöhten Härte führen, welche mittels technologischer Prüfungen u.a. als ein erhöhter Widerstand gegen bleibende Verformungen nachweisbar ist. Gängige Verfahren zur Härteermittlung sind Härteprüfungen nach Vickers (DIN EN ISO 6507) oder Rockwell (DIN EN ISO 6508).

[0020] In Schritt b) erfolgt schließlich die galvanische Beschichtung des in Schritt a) vorbehandelten Bauteils. Hierbei wird zumindest auf einem Teil der Oberfläche der mechanisch behandelten Randschicht des zu beschichtenden Bauteils eine Beschichtung galvanisch abgeschieden wird. Bei dieser galvanischen Abscheidung wird Wasserstoff freigesetzt, welcher zumindest teilweise in die mechanisch behandelte Randschicht eindringt. In der Regel dringt hierbei nur ein geringer Teil des freigesetzten Wasserstoffs in die Randschicht ein. Erfindungsgemäß binden die in den modifizierten Abschnitten der Randschicht erzeugten Wasserstofffallen im Wesentlichen den gesamten bei der galvanischen Abscheidung in Schritt b) in die mechanisch behandelte Randschicht eindringenden Wasserstoff.

[0021] Unter dem Begriff "im Wesentlichen" in der Bezeichnung des "im Wesentlichen gesamten bei der gal-

vanischen Abscheidung in Schritt b) in die mechanisch behandelte Randschicht eindringenden Wasserstoffs" ist dabei zu verstehen, dass es möglich ist, dass minimale Mengen des bei der galvanischen Abscheidung in Schritt b) in die mechanisch behandelte Randschicht eindringenden Wasserstoffs nicht von den Wasserstofffallen gebunden werden und diffusibel verbleiben. Hierbei handelt es sich unkritische Konzentrationen von Wasserstoff, d.h. um solch geringe Mengen von Wasserstoff, die so unkritisch sind, dass sie nicht zu einer Wasserstoffversprödung führen. Vorzugsweise liegt eine solch unkritische Konzentration bei ≤ 2 ppm, besonders bevorzugt bei ≤ 1 ppm, ganz besonders bevorzugt bei $\leq 0,5$ ppm. Mit anderen Worten ist es bevorzugt, dass die Konzentration des im galvanisch beschichteten Bauteil vorhandenen (atomaren und/oder molekularen) Wasserstoffs, welcher nicht in den Wasserstofffallen gebunden ist, maximal 2 ppm, bevorzugt maximal 1 ppm, besonders bevorzugt maximal 0,5 ppm, beträgt. Mit anderen Worten beträgt die Konzentration des diffusiblen Wasserstoffs im Werkstoffvolumen vorzugsweise maximal 2 ppm, weiter bevorzugt maximal 1 ppm, besonders bevorzugt maximal 0,5 ppm.

[0022] Dass die in den modifizierten Abschnitten der Randschicht erzeugten Wasserstofffallen im Wesentlichen den gesamten bei der galvanischen Abscheidung in Schritt b) in die mechanisch behandelte Randschicht eindringenden Wasserstoff binden, kann dadurch erreicht werden, dass das Gesamtvolumen der in Schritt a) erzeugten Wasserstofffallen groß genug ist, um die Menge bei der galvanischen Abscheidung in Schritt b) in die mechanisch behandelte Randschicht eindringenden Wasserstoff zu binden. Dieses Gesamtvolumen der Wasserstofffallen kann durch die mechanische Behandlung in Schritt a) beeinflusst werden. Die genaue Realisierung einer solchen Beeinflussung ist dabei abhängig von der gewählten Form der mechanischen Behandlung. Erfolgt die mechanische Behandlung beispielsweise mittels Kugelstrahlen, werden die Parameter der Kugelstrahlbehandlung z.B. so gewählt, dass eine ausreichende Versetzungsdichte bis in ausreichende Tiefen erzeugt wird. Übliche, zur Verfügung stehende Strahlparameter sind hierbei beispielsweise der Durchmesser der Strahlkugeln, die Geschwindigkeit der auftreffenden Kugeln und die Strahlzeit. Erfolgt die mechanische Behandlung beispielsweise durch Festwälzen, kann eine Beeinflussung z.B. über die Variation des Radius des Festwalzwerkzeugs, des Anpressdrucks, der Überlappung der Walzspuren und die Anzahl der Überrollungen erfolgen. Erfolgt die mechanische Behandlung beispielsweise durch eine spanabhebende Bearbeitung (wie z.B. Schleifen, Drehen, Fräsen) kann durch die Kühlbedingungen, die Schärfe der Schneidkörper und geeignete Kombinationen aus Zustellung und Vorschub eine Beeinflussung, wie z.B. eine bevorzugte Verformung mit der Folge erhöhter Versetzungsdichten erreicht werden. Dabei können sich optimale Behandlungs- bzw. Bearbeitungsparameter deutlich von den Parametern unterscheiden, die

ansonsten beispielsweise zur Erzeugung von Druckeigenspannungen beim Kugelstrahlen oder zur Steigerung der Bearbeitungseffizienz genutzt werden.

[0023] Der genaue Wert des Gesamtvolumens der Wasserstofffallen ist von der in Schritt b) durchzuführenden galvanischen Beschichtung abhängig und variiert daher entsprechend der jeweiligen Anwendung des herzustellenden galvanisch beschichteten Bauteils.

[0024] Um zu erreichen, dass die Wasserstofffallen ein ausreichend großes Gesamtvolumen haben, um die erforderliche Menge an Wasserstoff zu binden, kann beispielsweise zunächst die Menge an bei der galvanischen Abscheidung in Schritt b) in die mechanisch behandelte Randschicht eindringendem Wasserstoff abgeschätzt und anschließend die mechanische Behandlung in Schritt a) so durchgeführt werden, dass Wasserstofffallen mit einem ausreichenden Gesamtvolumen erzeugt werden. Alternativ kann auch das Volumen des bei der galvanischen Abscheidung in Schritt b) in die mechanisch behandelte Randschicht eindringenden Wasserstoffs, z.B. durch experimentelle Vorversuche, bestimmt werden und die mechanische Behandlung in Schritt a) dann so durchgeführt werden, dass das Gesamtvolumen der in den modifizierten Abschnitten der Randschicht erzeugten Wasserstofffallen größer oder zumindest gleich diesem bestimmten Volumen an Wasserstoff ist.

[0025] Prinzipiell kann jedoch auch auf eine Abschätzung oder Bestimmung der Menge an bei der galvanischen Abscheidung in Schritt b) in die mechanisch behandelte Randschicht eindringendem Wasserstoff verzichtet werden, wenn die mechanische Behandlung in Schritt a) so durchgeführt wird, dass Wasserstofffallen mit einem sehr großen, in jedem Fall ausreichenden Gesamtvolumen erzeugt werden.

[0026] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann erreicht werden, dass der bei der galvanischen Beschichtung erzeugte und teilweise in das Bauteil eindringende Wasserstoff im Wesentlichen vollständig in der Randschicht des Bauteils gebunden wird und somit in den für die Stabilität des Bauteils wichtigen Bereichen des Bauteils nicht zu einer Wasserstoffversprödung führen kann. Der Anteil an diffusilem, die Wasserstoffversprödung auslösendem Wasserstoff kann somit minimiert werden. Hierdurch wird einer durch Wasserstoff verursachten Verminderung der Dehn- oder Festigkeitsgrenze, oder einer Verminderung der ertragbaren wechselnden Belastungen (Schwingbeanspruchung) entgegengewirkt. Zudem wird durch das erfindungsgemäße Verfahren die bei einigen Fertigungsschritten der galvanischen Beschichtung nicht einsetzbare oder unzureichende Wirkung von Inhibitoren kompensiert. Im Weiteren erübrigen sich auch kostspielige (da mit einem erheblichen Energieeinsatz verbundene) Wärmebehandlungen, die die Gefahr unzulässiger Gefüge-Beeinflussungen oder Bauteilverzug mit sich bringen. Ferner ist zu berücksichtigen, dass die gemäß dem Stand der Technik erzeugten Eigenspannungen, die mit dem Ziel einer Kompensation von Betriebsbelastungen erzeugt wurden, bei zyklischer

Bauteilbeanspruchung abgebaut werden können und damit ihre Wirkung verlieren. Die erfindungsgemäß erzeugten strukturellen Modifikationen und Wasserstofffallen sind hiervon jedoch nicht betroffen.

[0027] Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnet sich dadurch aus, dass vor Schritt a) bestimmt oder abgeschätzt wird, welches Volumen an Wasserstoff bei der galvanischen Abscheidung in Schritt b) in die mechanisch behandelte Randschicht eindringen wird, und die mechanische Behandlung in Schritt a) so erfolgt, dass das Gesamtvolumen der in den modifizierten Abschnitten der Randschicht erzeugten Wasserstofffallen größer oder gleich dem vor Schritt a) bestimmten bzw. abgeschätzten Volumen an Wasserstoff ist. Auf diese Weise ist es beispielsweise möglich, zu erreichen, dass die in den modifizierten Abschnitten der Randschicht erzeugten Wasserstofffallen im Wesentlichen den gesamten bei der galvanischen Abscheidung in Schritt b) in die mechanisch behandelte Randschicht eindringenden Wasserstoff binden. Eine Bestimmung des Volumens des bei der galvanischen Abscheidung in Schritt b) in die mechanisch behandelte Randschicht eindringenden Wasserstoffs kann beispielsweise mittels thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) oder mittels Heißeextraktion erfolgen. Insbesondere ist es mittels einer TDS-Untersuchung eines Bauteils, in welches bereits Wasserstoff eingedrungen ist, möglich, zwischen dem Wasserstoff, welcher in Wasserstofffallen gefangen ist, und dem Wasserstoff, welcher nicht in Wasserstofffallen gefangen ist, d.h. frei bzw. diffusibel vorliegt, zu unterscheiden.

[0028] Eine Untersuchung bzw. ein Nachweis der strukturellen Modifizierungen in der Randschicht kann beispielsweise mittels Röntgenbeugungsmessungen oder Transmissionselektronenmikroskopie erfolgen.

[0029] In einer weiteren bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die mechanische Behandlung in Schritt a) durch Kugelstrahlen, durch Festwalzen, durch Rollieren, durch Hämmern, durch eine Material abtragende Bearbeitung, vorzugsweise Schleifen, Drehen, Fräsen, oder durch eine Kombination hiervon.

[0030] Eine weitere bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnet sich dadurch aus, dass das zu beschichtende Bauteil ein kristallines Material enthält oder aus diesem besteht, welches vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Metallen, Halbmetallen, Keramiken und Mischungen hiervon.

[0031] Vorzugsweise enthält das zu beschichtende Bauteil ein Material, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Metallen, Halbmetallen, Keramiken und Mischungen hiervon, oder besteht hieraus.

[0032] Gemäß einer weiteren bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Beschichtung (die in Schritt b) galvanisch abgeschieden wird) eine Beschichtung aus einem Metall oder einer Metalllegierung, wobei das Metall und/oder die Metalllegierung vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

Gold, Silber, Eisen, Chrom, Nickel, Kupfer, Cadmium, Palladium, Zink sowie Mischungen und Legierungen hiervon.

[0033] Eine weitere bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass bei der mechanischen Behandlung in Schritt a) die Struktur der Randschicht zumindest abschnittsweise bis zu einer Tiefe von mehr als 0,01 mm, bevorzugt von mehr also 0,1 mm, besonders bevorzugt von mehr als 0,2 mm, modifiziert wird und in den modifizierten Abschnitten der Randschicht Wasserstofffallen erzeugt werden. Je größer die Tiefe ist, bis zu der die Randschicht modifiziert wird und bis zu der Wasserstofffallen in der Randschicht erzeugt werden, desto besser kann der in die Randschicht eindringende Wasserstoff in der Regel abgefangen werden. Hierbei spielt eine Rolle, dass bei Wahl einer größeren Tiefe das Risiko minimiert werden kann, dass der in die Randschicht diffundierende Wasserstoff den modifizierten Bereich mit den Wasserstofffallen passiert, ohne in den Wasserstofffallen gefangen zu werden. Zudem ist auch zu berücksichtigen, dass bei einer größeren Tiefe auch das Volumen des modifizierten Bereichs vergrößert ist und somit in einem größeren Volumen Wasserstofffallen erzeugt werden können, weswegen auch das Gesamtvolumen der Wasserstofffallen größer sein kann.

[0034] Eine weitere bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnet sich dadurch aus, dass vor Schritt a) bestimmt oder abgeschätzt wird, bis zu welcher Tiefe der Wasserstoff bei der galvanischen Abscheidung in Schritt b) in die mechanisch behandelte Randschicht eindringen wird, und die mechanische Behandlung in Schritt a) so erfolgt, dass die in der Randschicht erzeugten Wasserstofffallen zumindest in den Abschnitten, deren Oberfläche in Schritt b) beschichtet werden soll, bis zu dieser vor Schritt a) bestimmten bzw. abgeschätzten Tiefe erzeugt werden. Auf diese Weise kann verhindert werden oder zumindest das Risiko deutlich minimiert werden, dass der in die Randschicht diffundierende Wasserstoff den modifizierten Bereich mit den Wasserstofffallen passiert, ohne in den Wasserstofffallen gefangen zu werden.

[0035] Es ist besonders bevorzugt, dass die Bestimmung der Tiefe vor Schritt a) dadurch erfolgt, dass die Oberfläche der Randschicht eines weiteren Bauteils, welches aus dem gleichen Material besteht wie das zu beschichtende Bauteil, zumindest abschnittsweise mit einer galvanischen Beschichtung versehen wird, die aus dem gleichen Material besteht, wie die galvanische Beschichtung in Schritt b), und direkt im Anschluss der Tiefenverlauf des Wasserstoffgehalts in der Randschicht analysiert wird, wobei dies vorzugsweise mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) und/oder Glühentladungsspektroskopie (GDOES) erfolgt.

[0036] Gemäß einer weiteren bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach Schritt a) und vor Schritt b) eine chemische, vorzugsweise elektrochemische, Vorbehandlung der Oberfläche des zu be-

schichtenden Bauteils durchgeführt. Die chemische Vorbehandlung der Oberfläche des zu beschichtenden Bauteils ist dabei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Entfetten der Oberfläche, Beizen der Oberfläche, Dekapieren der Oberfläche, Aktivieren der Oberfläche sowie einer Kombination dieser Vorbehandlungen.

[0037] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein galvanisch beschichtetes Bauteil, welches mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar ist oder hergestellt wurde. Dieses Bauteil weist somit zumindest in Abschnitten einer Randschicht, die an die galvanische Beschichtung angrenzt, strukturelle Modifizierungen und Wasserstofffallen auf.

[0038] Eine Untersuchung bzw. ein Nachweis der strukturellen Modifizierungen in der Randschicht des erfindungsgemäßen Bauteils kann beispielsweise mittels Röntgenbeugungsmessungen oder Transmissionselektronenmikroskopie erfolgen. Hiermit kann auch das Ausmaß der strukturellen Modifizierung abgeschätzt werden. Ein Nachweis der Wasserstofffallen, deren Bindungsenergien bzw. eine Messung des Volumens der Wasserstofffallen ist mittels thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) möglich.

[0039] Das erfindungsgemäße Bauteil unterscheidet sich u.a. dadurch von bereits bekannten galvanisch beschichteten Bauteilen aus dem Stand der Technik, dass das Bauteil zumindest in Abschnitten einer an die galvanische Beschichtung angrenzenden (Rand-)Schicht vermehrt Wasserstofffallen aufweist und zudem im Wesentlichen der gesamte im galvanisch beschichteten Bauteil vorhandene (atomare und/oder molekulare) Wasserstoff in Wasserstofffallen gebunden ist, die sich in modifizierten Abschnitten einer (an die galvanische Beschichtung angrenzenden) Randschicht des Bauteils befinden. Dies bedeutet, dass entweder gar kein oder maximal nur ein sehr geringer Anteil an (atomarem und/oder molekularem) Wasserstoff frei im Bauteil vorliegt. Die Konzentration des frei im Bauteil vorliegenden (d.h. nicht in Wasserstofffallen gebundenem) Wasserstoff beträgt dabei vorzugsweise maximal 2 ppm, besonders bevorzugt maximal 1 ppm, ganz besonders bevorzugt maximal 0,5 ppm. Dadurch, dass im Wesentlichen der gesamte im Bauteil vorhandene (atomare und/oder molekulare) Wasserstoff in den Wasserstofffallen, welche sich in den modifizierten Abschnitten der Randschicht befinden, gebunden ist, kann dieser Wasserstoff nicht weiter in das Bauteil eindringen, sondern verbleibt in der Randschicht. Mit anderen Worten kann somit erreicht werden, dass in den zentralen und für die Stabilität des Bauteils entscheidenden Bereichen kein (atomarer und/oder molekularer) Wasserstoff vorliegt. Durch die signifikante Reduzierung diffusiblen Wasserstoffs im Bauteil wird somit die Gefahr einer Wasserstoffversprödung deutlich gemindert. In der Folge weist das Bauteil eine geringere Neigung zu sprödem Versagen bzw. eine höhere Langlebigkeit auf. Diese Vorteile sind direkt auf das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren zurückzuführen.

[0040] Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen galvanisch beschichteten Bauteils zeichnet sich dadurch aus, dass die Konzentration bzw. der Anteil des in dem galvanisch beschichteten Bauteil vorhandenen (atomaren und/molekularen) Wasserstoffs, welcher nicht in den Wasserstofffallen gebunden ist, maximal 2 ppm, bevorzugt maximal 1 ppm, besonders bevorzugt maximal 0,5 ppm, beträgt

[0041] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Bauteils ist dadurch gekennzeichnet, dass das Bauteil (außerhalb der galvanischen Beschichtung) ein kristallines Material enthält oder aus diesem besteht, welches vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Metallen, Halbmetallen, Keramiken und Mischungen hiervon.

[0042] Vorzugsweise enthält das Bauteil (außerhalb der galvanischen Beschichtung) ein Material, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Metallen, Halbmetallen, Keramiken und Mischungen hiervon, oder besteht hieraus.

[0043] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Bauteils ist die Beschichtung eine Beschichtung aus einem Metall oder einer Metalllegierung, wobei das Metall und/oder die Metalllegierung vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Gold, Silber, Eisen, Chrom, Nickel, Kupfer, Cadmium, Palladium, Zink sowie Mischungen und Legierungen hiervon.

[0044] Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung des erfindungsgemäßen galvanisch beschichteten Bauteils als Befestigungsteil, z.B. Schraube, als tragende Karosseriekomponente, als Wälz- und/oder Gleitlager, als Komponente von Bohrgestängen in der Öl- und Gasförderung, als Komponente von Gasbehältern oder Gasleitungen und/oder als Komponente von Flugzeugfahrgeräten.

[0045] Anhand der nachfolgenden Beispiele soll die vorliegende Erfindung näher erläutert werden, ohne diese auf die hier gezeigten spezifischen Ausführungsformen und Parameter zu beschränken.

Ausführungsbeispiel 1

[0046] Das erste Ausführungsbeispiel betrifft die Vermeidung der Wasserstoffversprödung eines gehärteten Stahles nach galvanischer Beschichtung, durch bearbeitungsbedingte Erhöhung der Fallendichte.

[0047] In diesem Fall wird die Anwendung der vorliegenden Erfindung zur versprödungssicheren galvanischen Abscheidung einer dünnen ($< 50 \mu\text{m}$) Hartchromschicht auf eine gehärtete Stahlprobe dargestellt. Die Stahlprobe wurde mit Bearbeitungsparametern hartgedreht, welche aus Sicht einer kostengünstigen Bearbeitung gewählt wurden.

[0048] Zunächst wird der Randschichtzustand mittels röntgenographischer Analysen charakterisiert. Übliche Hartbearbeitungsparameter sind mit hoher Wärmeeinwirkung und der Ausbildung ungünstiger Zugeigenspan-

nungen verbunden, der überwiegende Wärmeeinfluss führt nicht zu einer signifikant erhöhten Fallendichte.

[0049] Diese Probe wird nach dem Stand der Technik mit Hartchrom beschichtet, was zu einem Wasserstoffeintrag führt.

[0050] Direkt nach der Beschichtung wird mittels GDOES (Glow Discharge Emission Spectroscopy) das Wasserstoff-Tiefenprofil ermittelt. Aufgrund der geringen Schichtdicke und der kurzen Beschichtungszeit ist mit einem nur oberflächennahen Wasserstoffeintrag bis in etwa 0,1 mm zu rechnen. Weiterhin wird durch TDS der Anteil des gebundenen Wasserstoffs bestimmt.

[0051] Durch veränderte Parameter des Hartdrehens wird an einer weiteren Probe die Versetzungsdichte und damit die Fallendichte in der Randschicht erhöht.

[0052] In einem weiteren Beschichtungsversuch an dieser Probe wird mittels GDOES die Bindung des Wasserstoffs in der erfindungsgemäß behandelten Randschicht überprüft und mittels TDS die überwiegende Bindung des Wasserstoffs und die Geringfügigkeit des verbleibendem diffusiblen Wasserstoffs sichergestellt.

Ausführungsbeispiel 2

[0053] Das zweite Ausführungsbeispiel betrifft die Vermeidung der Wasserstoffversprödung eines gehärteten Stahles nach galvanischer Beschichtung, durch Erhöhung der Fallendichte mittels Hämmern

[0054] In diesem Fall wird die Anwendung der Erfindung zur versprödungssicheren galvanischen Abscheidung einer dicken ($> 100 \mu\text{m}$) Hartchromschicht auf eine gehärtete Stahlprobe vorgestellt.

[0055] Zunächst wird der Randschichtzustand mittels röntgenographischer Analysen charakterisiert. Ohne eine verfestigende Oberflächenbehandlung wie Kugelstrahlen, Hämmern oder Festwalzen sind erhöhte Versetzungs- bzw. Fallendichten meist auf die spanende Endbearbeitung zurückzuführen mit Einflusstiefen $< 0,2$ mm. Eine Probe wird nach dem Stand der Technik mit einer dicken Hartchromschicht, wie sie zu Verschleißschutzzwecken oft verwendet wird, beschichtet, was zu einem erheblichen und tiefreichenden Wasserstoffeintrag führt.

[0056] Ein tiefreichender Wasserstoffeintrag kann nicht mittels GDOES bestimmt werden, die Analysetiefe von GDOES ist meist auf 0,1 mm beschränkt. Deshalb werden aus dem Rand der Probe, unterhalb der Beschichtung, dünne Probestreifen entnommen und der Gesamtwasserstoffgehalt mittels Heißeextraktion und der nicht gebundene Wasserstoffanteil mittels TDS bestimmt. Hierdurch kann ein Wasserstoffeintrag auch bis in größere Tiefen nachgewiesen werden.

[0057] Durch Hämmern wird eine weitere Probe oberflächenbehandelt. Dabei können erhöhte Versetzungsdichten bis mehrere Millimeter Tiefe erzielt und mittels Röntgenbeugung nachgewiesen werden.

[0058] Nach der galvanischen Beschichtung dieser Probe wird mittels TDS und Heißeextraktion die Bindung

des Wasserstoffs in der erfindungsgemäß behandelten Randschicht überprüft.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung galvanisch beschichteter Bauteile, bei welchem

a) eine Randschicht eines zu beschichtenden Bauteils einer mechanischen Behandlung unterzogen wird, bei welcher die Randschicht zumindest abschnittsweise verformt wird, wobei dadurch die Struktur der Randschicht zumindest abschnittsweise modifiziert wird und in den modifizierten Abschnitten der Randschicht Wasserstofffallen erzeugt werden, und
b) zumindest auf einem Teil der Oberfläche der mechanisch behandelten Randschicht des zu beschichtenden Bauteils eine Beschichtung galvanisch abgeschieden wird, wobei bei der galvanischen Abscheidung Wasserstoff freigesetzt wird, welcher zumindest teilweise in die mechanisch behandelte Randschicht eindringt,

wobei die in den modifizierten Abschnitten der Randschicht erzeugten Wasserstofffallen im Wesentlichen den gesamten bei der galvanischen Abscheidung in Schritt b) in die mechanisch behandelte Randschicht eindringenden Wasserstoff binden.

2. Verfahren gemäß dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor Schritt a) bestimmt oder abgeschätzt wird, welches Volumen an Wasserstoff bei der galvanischen Abscheidung in Schritt b) in die mechanisch behandelte Randschicht eindringen wird, und die mechanische Behandlung in Schritt a) so erfolgt, dass das Gesamtvolumen der in den modifizierten Abschnitten der Randschicht erzeugten Wasserstofffallen größer oder gleich dem vor Schritt a) bestimmten bzw. abgeschätzten Volumen an Wasserstoff ist.
3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mechanische Behandlung in Schritt a) durch Kugelstrahlen, durch Festwalzen, durch Rollieren, durch Hämmern, durch eine Material abtragende Bearbeitung, vorzugsweise Schleifen, Drehen, Fräsen, oder durch eine Kombination hiervon erfolgt.
4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zu beschichtende Bauteil ein kristallines Material enthält oder aus diesem besteht, welches vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Metallen, Halbmetallen, Keramiken und Mischungen hiervon.

5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung eine Beschichtung aus einem Metall oder einer Metalllegierung ist, wobei das Metall und/oder die Metalllegierung vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Gold, Silber, Eisen, Chrom, Nickel, Kupfer, Cadmium, Palladium, Zink sowie Mischungen und Legierungen hiervon.
6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei der mechanischen Behandlung in Schritt a) die Struktur der Randschicht zumindest abschnittsweise bis zu einer Tiefe von mehr als 0,01 mm, bevorzugt von mehr als 0,1 mm, besonders bevorzugt von mehr als 0,2 mm, modifiziert wird und in den modifizierten Abschnitten der Randschicht Wasserstofffallen erzeugt werden.
7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor Schritt a) bestimmt oder abgeschätzt wird, bis zu welcher Tiefe der Wasserstoff bei der galvanischen Abscheidung in Schritt b) in die mechanisch behandelte Randschicht eindringen wird, und die mechanische Behandlung in Schritt a) so erfolgt, dass die in der Randschicht erzeugten Wasserstofffallen zumindest in den Abschnitten, deren Oberfläche in Schritt b) beschichtet werden soll, bis zu dieser vor Schritt a) bestimmten bzw. abgeschätzten Tiefe erzeugt werden.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bestimmung der Tiefe vor Schritt a) dadurch erfolgt, dass die Oberfläche der Randschicht eines weiteren Bauteils, welches aus dem gleichen Material besteht wie das zu beschichtende Bauteil, zumindest abschnittsweise mit einer galvanischen Beschichtung versehen wird, die aus dem gleichen Material besteht, wie die galvanische Beschichtung in Schritt b), und direkt im Anschluss der Tiefenverlauf des Wasserstoffgehalts in der Randschicht analysiert wird, wobei dies vorzugsweise mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) und/oder Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) erfolgt.
9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach Schritt a) und vor Schritt b) eine chemische, vorzugsweise elektrochemische, Vorbehandlung der Oberfläche des zu beschichtenden Bauteils durchgeführt wird, wobei die chemische Vorbehandlung der Oberfläche des zu beschichtenden Bauteils vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Entfetten der Oberfläche, Beizen der Oberfläche, Dekapieren der Oberfläche, Aktivieren der Oberfläche sowie einer Kombination dieser Vorbehandlungen.

10. Galvanisch beschichtetes Bauteil herstellbar mit einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.
11. Galvanisch beschichtetes Bauteil gemäß Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration des im galvanisch beschichteten Bauteil vorhandenen Wasserstoffs, welcher nicht in den Wasserstofffallen gebunden ist, maximal 2 ppm, bevorzugt maximal 1 ppm, besonders bevorzugt maximal 0,5 ppm, beträgt.. 5 10
12. Galvanisch beschichtetes Bauteil gemäß einem der Ansprüche 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bauteil ein kristallines Material enthält oder aus diesem besteht, welches vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Metallen, Halbmetallen, Keramiken und Mischungen hiervon. 15
13. Galvanisch beschichtetes Bauteil gemäß einem der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung eine Beschichtung aus einem Metall oder einer Metalllegierung ist, wobei das Metall und/oder die Metalllegierung vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Gold, Silber, Eisen, Chrom, Nickel, Kupfer, Cadmium, Palladium, Zink sowie Mischungen und Legierungen hiervon. 20 25
14. Verwendung eines galvanisch beschichteten Bauteils gemäß einem der Ansprüche 10 bis 13 als Befestigungsteil, z.B. Schraube, als tragende Karosseriekomponente, als Wälz- und/oder Gleitlager, als Komponente von Bohrgestängen in der Öl- und Gasförderung, als Komponente von Gasbehältern oder Gasleitungen und/oder als Komponente von Flugzeugfahrgestellten. 30 35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 19 20 3142

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)
X	EP 2 949 787 A2 (MUHR & BENDER KG [DE]) 2. Dezember 2015 (2015-12-02) * Zusammenfassung * * Absätze [0006], [0028], [0034], [0054] - [0059] *	1-14	INV. C25D5/36 C25D7/00
X	DE 10 2013 010025 A1 (MUHR & BENDER KG [DE]) 18. Dezember 2014 (2014-12-18) * Zusammenfassung * * Absätze [0006], [0019], [0034], [0047] - [0053] *	1-14	
X	EP 2 551 359 A1 (JFE STEEL CORP [JP]) 30. Januar 2013 (2013-01-30) * Zusammenfassung * * Abbildung 4 * * Tabelle 4 * * Absätze [0003], [0055], [0066], [0099], [0100] *	1-4,6-14	
X	EP 3 000 918 A1 (TOPOCROM SYSTEMS AG [CH]) 30. März 2016 (2016-03-30) * Zusammenfassung * * Absätze [0017], [0026], [0052] *	1-14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 11. März 2020	Prüfer Lange, Ronny
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 03.82 (P04C03)

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

EP 19 20 3142

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.

11-03-2020

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	EP 2949787 A2	02-12-2015	CN 105316734 A DE 102014210008 A1 EP 2949787 A2 JP 2015224393 A KR 20150136012 A US 2015337406 A1	10-02-2016 26-11-2015 02-12-2015 14-12-2015 04-12-2015 26-11-2015
20	DE 102013010025 A1	18-12-2014	CN 105283586 A DE 102013010025 A1 EP 3011081 A1 KR 20160021208 A US 2016122889 A1 WO 2014202587 A1	27-01-2016 18-12-2014 27-04-2016 24-02-2016 05-05-2016 24-12-2014
25	EP 2551359 A1	30-01-2013	CN 102985571 A EP 2551359 A1 KR 20120127658 A TW 201134945 A US 2013199679 A1 WO 2011118126 A1	20-03-2013 30-01-2013 22-11-2012 16-10-2011 08-08-2013 29-09-2011
30	EP 3000918 A1	30-03-2016	KEINE	
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 1920088 A [0010]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **I. FRIEDE ; P. HÜLSER.** Wasserstoffversprödung einfach und sicher bestimmen. *JOT*, 2007, vol. 4 [0004]