



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 446 762 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91103288.6**

51 Int. Cl.⁵: **B41N 3/00**

22 Anmeldetag: **05.03.91**

30 Priorität: **15.03.90 DE 4008254**

W-5210 Troisdorf-Spich(DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.09.91 Patentblatt 91/38

72 Erfinder: **Hüttl, Wolfgang**
Am Brunnenberg 6
W-5253 Lindlar(DE)

64 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

Erfinder: **Vester, Alois**
Niederkasseler Strasse 11c
W-5210 Troisdorf-Spich(DE)

71 Anmelder: **Hüttl, Wolfgang**
Am Brunnenberg 6
W-5253 Lindlar(DE)

74 Vertreter: **Müller-Gerbes, Margot**
Friedrich-Breuer-Strasse 112
W-5300 Bonn 3 (Beuel)(DE)

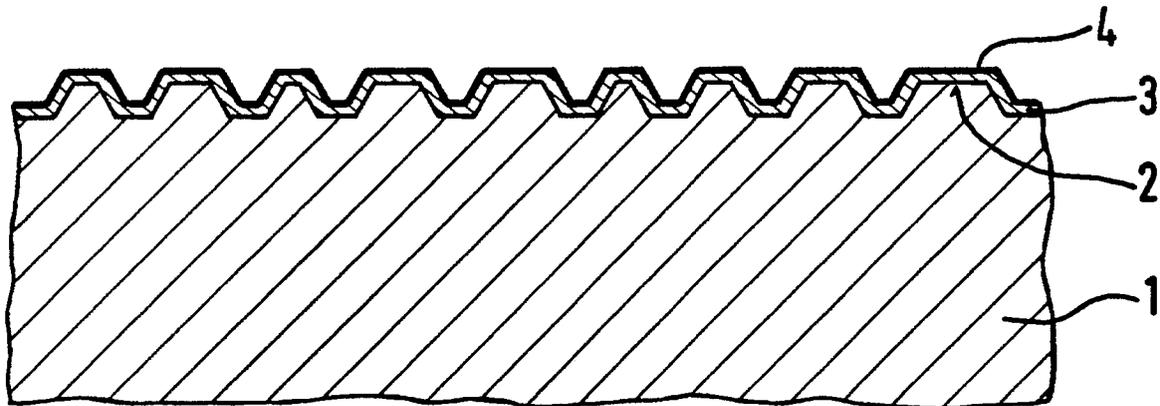
Anmelder: **Vester, Alois**
Niederkasseler Strasse 11c

54 Verfahren zum Herstellen von gravierten Walzen or Platten.

57 Die Erfindung befaßt sich mit einem Verfahren zum Herstellen gravierten Walzen und Platten für Druckverfahren, wobei auf einen Grundkörper aus Metall nach dessen Gravierung mindestens zwei

Schichten eines Metalls bzw. Metallverbindung zur Erhöhung der Härte und des Korrosionsschutzes aufgebracht werden, um Oberflächenhärten von mindestens 2000 HV zu erzielen.

Fig. 1



EP 0 446 762 A2

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen von gravierten Walzen und Platten für den Flexodruck, Tiefdruck und Coating mit einem Grundkörper aus Metall, auf dessen Oberfläche mechanisch, elektromechanisch oder mittels

5 Ätzung eine Gravur entsprechend einem gewünschten Prägemuster erzeugt wird und dann mindestens eine Schicht eines Metalles bzw. einer Metallverbindung zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit und der Korrosionsbeständigkeit auf die

10 gravierte Oberfläche des Grundkörpers aufgebracht wird.

Das Überziehen von Gegenständen von Metall mit einer Schutzschicht zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit und der Härte und der Verschleißfestigkeit ist seit langem bekannt. Insbesondere werden metallische Gegenstände meist auf galvanischem Wege oder durch chemische Reduktion mit einem metallischen Überzug aus beispielsweise Nickel oder Chrom überzogen. Nach diesen galvanischen Verfahren können mit Nickel bzw. Chrom verschleißfeste Oberflächen auf metallischen Grundkörpern mit Vickershärten bis zu etwa 950 HV für Nickel bzw. 1200 HV für Chrom erzielt werden.

Des weiteren ist es bekannt, Hartstoffschichten in einem Vakuumverfahren auf metallische oder nichtmetallische Oberflächen von Körpern aufzudampfen, um diese verschleißfest auszurüsten. Bei dem CVD-Verfahren - chemische Abscheidung aus der Dampfphase - muß der metallische Anteil erst aus einem gasförmigen Ausgangsstoff durch Cracken freigesetzt werden, bevor das Metall mit dem Gas reagiert. Das CVD-Verfahren benötigt hohe Reaktionstemperaturen von etwa 800 bis 1100 °C. Beim PVD-Verfahren - physikalische Abscheidung aus der Dampfphase - wird der Metaldampf direkt erzeugt und reagiert auf der Oberfläche des zu beschichtenden Körpers mit dem Gas zu der gewünschten Verschleißschicht. Das PVD-Verfahren ermöglicht das Abscheiden der Hartstoffe für die Verschleißschicht bei Temperaturen zwischen 200 °C und 650 °C.

Ein Spezialgebiet zum Herstellen von Produkten mit verschleißfesten Oberflächen stellen mit Gravuren versehene Walzen oder Platten dar, die auch als Prägwerkzeuge Anwendung finden. Derartige gravierte Walzen und Platten sind bisher mit verschleißfesten Oberflächen mit hoher Härte über 1700 HV lediglich auf Basis keramischer Grundkörper realisiert worden, wobei die Gravur mit Hilfe von Laserstrahlen entsprechend dem gewünschten Prägemuster in die Oberfläche eingearbeitet wird. Wegen der zahlreichen bei der Bearbeitung von Keramikkörpern zu berücksichtigenden Parameter sind jedoch die Gravuren nicht 100 %-ig reproduzierbar, so daß jede gravierte Walze oder Platte bei Vorlage derselben Gravur geringfügig anders aus-

fällt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Gravuren auf metallischen Grundkörpern, wie Walzen und Platten, mit Verschleißschichten hoher Härte von mindestens 2000 HV nach Vickers auszurüsten, die mit hoher Präzision reproduzierbar sind.

Erfindungsgemäß wird zur Lösung der gestellten Aufgabe ein Verfahren zum Herstellen von gravierten Walzen oder Platten mit hoher Verschleißfestigkeit der gattungsgemäßen Art vorgeschlagen, bei dem

a) auf die mit der Gravur versehene Oberfläche des Grundkörpers eine dichte Zwischenschicht einer Dicke von etwa 10 bis 15 µm und einer Härte von mindestens 850 HV nach Vickers aufgebracht wird,

b) dann der mit der Zwischenschicht versehene gravierte Grundkörper im Vakuum auf eine Temperatur von mindestens 200 °C zum Reinigen erwärmt wird

c) und nach der Abkühlung auf Raumtemperatur die beschichtete gravierte Oberfläche des Grundkörpers poliert und gereinigt wird,

d) dann auf die beschichtete mit der Gravur versehene Oberfläche des Grundkörpers eine Verschleißschicht aus einer Metallverbindung mit einer Härte nach Vickers von mindestens 2000 durch Aufdampfen im Vakuum nach dem PVD-Verfahren bei Temperaturen von 200 bis zu etwa 480 °C in einer Dicke von etwa 4 bis 8 µm aufgebracht wird,

e) und nach Abkühlen die mit der aufgedampften Verschleißschicht versehene Oberfläche des Grundkörpers poliert wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, gravierte Walzen und gravierte Platten zum Beispiel für die Durchführung von Druckverfahren oder Beschichtungen oder für Prägwerkzeuge mit einer verschleißfesten Oberfläche mit einer Härte von mindestens 2000 HV auszurüsten. Das Verfahren ist reproduzierbar, d.h., daß Grundkörper mit gleicher Gravur nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einer Verschleißschicht ausgerüstet werden können, wobei die Prägemuster der so ausgerüsteten gravierten Walzen oder Platten ohne Abweichungen voneinander, d.h. reproduzierbar hergestellt werden. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich die Gravuren an Walzen und Platten reproduzierbar herstellen, so daß identische gravierte Walzen bzw. Platten herstellbar sind, die mit einer Verschleißschicht für hohe Standzeiten und einer hohen Härte nach Vickers von über 2000, vorzugsweise über 2500 HV, ausgerüstet sind.

Die Zwischenschicht übernimmt hierbei die Funktion eines Korrosionsschutzes für den metallischen Grundkörper, wobei die Zwischenschicht möglichst dicht und homogen und schon eine rela-

tiv hohe Härte aufweisen sollte. Als Zwischenschicht wird bevorzugt eine autokatalytisch abgeschiedene Nickel-Phosphor-Legierung mit einem Phosphorgehalt von 5 bis 13 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 13 Gew.-%. Die nachfolgende Wärmebehandlung im Vakuum bewirkt ein Reinigen und Entgasen der Zwischenschicht und auch ein Tempern, d.h. eine weitere Aushärtung der Nickel-Phosphor-Legierung, so daß Härten dieser Schicht von etwa mindestens 900 HV erreicht werden. Eine Zwischenschicht aus einer Nickel-Phosphor-Legierung wird bevorzugt bei Temperaturen über 240 °C bis zu etwa 420 °C unter Vakuum während einer Dauer von ein bis drei Stunden getempert.

Eine weitere Zwischenschicht, die bereits von vornherein eine hohe Oberflächenhärte aufweist, ist aus Keramik auf Basis von Siliziumcarbiden aufgebaut, die als Dünnschicht auf die gravierte Oberfläche des Grundkörpers aufgespritzt wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können insbesondere hohe Härten der nachträglich aufzutragenden Verschleißschichten auch dadurch erreicht werden, daß bereits die Zwischenschicht eine hohe Härte aufweist. Um die Präzision des Prägemusters, d.h. der Gravur, zu erhalten, sind die Dicke der Zwischenschicht als auch die Dicke der Verschleißschicht nach oben begrenzt. Die Dicke dieser Schichten sollte in keinem Fall größer als 15 µm sein, da sonst die Geometrie der Prägemuster und Gravuren in unzulässiger Weise verändert wird und damit die Reproduzierbarkeit in Frage gestellt wird.

Die Dicke der Zwischenschicht und der Verschleißschicht ist nach unten begrenzt, um noch eine ausreichende dichte Schicht zu erhalten. Bei Schichtdicken von etwa 10 µm kann auch eine Zwischenschicht aus Nickel beispielsweise noch minimal porös sein, jedoch wird diese Porösität durch die nachfolgend aufzudampfende Verschleißschicht beseitigt, da das Material der Verschleißschicht in die Zwischenschicht eindiffundiert und mit dieser dann eine geschlossene und korrosionsbeständige Beschichtung bildet. Da die Verschleißschicht durch Aufdampfen im Vakuum bei erhöhten Temperaturen aufgebracht wird, ist die Zwischenschicht aus einem Material zu wählen, das auch diesen Temperaturen standhält, wobei sich Nickel oder Keramik als Basismaterial für die Zwischenschicht bewährt haben.

Es ist auch möglich, eine Zwischenschicht aus einer ersten auf den Grundkörper autokatalytisch abgeschiedenen Schicht einer Nickel-Phosphor-Legierung mit einem Phosphorgehalt von 3 bis 13 Gew.-% in einer Schichtdicke von etwa 4 bis 8 µm und einer zweiten hierauf elektrolytisch abgeschiedenen Schicht von Chrom mit einer Schichtdicke von etwa 4 bis 8 µm zu bilden. Eine derartige zweischichtige Zwischenschicht hat den Vorteil,

daß die Nickelschicht eine homogene dichte Schicht bildet, während die hierauf aufgebrachte Chromschicht zwar nicht so dicht ist, also eine höhere Mikroporösität aufweist, jedoch eine höhere Härte nach Vickers bis zu etwa 1200 HV aufweist als Nickel. Je höher die Härte der Zwischenschicht ist, desto höher wird auch die erzielbare Härte der hierauf aufzudampfenden Verschleißschicht.

Für die Verschleißschicht werden bevorzugt Metallboride, -carbide, -nitride, -oxyde, -silicide der Elemente der vierten bis sechsten Nebengruppe des Periodensystems Titan, Zirkon, Hafnium bzw. Vanadium, Niob, Tantal bzw. Chrom, Molybdän, Wolfram einzeln oder in Kombinationen eingesetzt. Bevorzugt werden für die Verschleißschicht die Carbide, Nitride und Oxyde der Elemente der vierten Nebengruppe des Periodensystems eingesetzt, die sich durch besonders Härte und Verschleißbeständigkeit auszeichnen. Beispielsweise werden für die Verschleißschicht Titan-Nitrid oder Titan-Aluminium-Carbonitrid oder Titan-Aluminium-Nitrid oder Titan-Carbonitrid oder Titancarbid eingesetzt. Mit diesen sogenannten Hartstoffen für die Verschleißschicht, die nach dem PVD-Verfahren auf die mit der Zwischenschicht versehene Gravur oder Prägemusters eines Grundkörpers aufgebracht werden, sind Härten von 2500 bis 3000 HV erzielbar. Geeignet ist auch Hafniumborid, das sich durch eine Vickershärte von etwa 3200 auszeichnet.

Die Verschleißschicht wird in einer Dicke von etwa 4 bis 8 µm, bevorzugt etwa 5 bis 7 µm, aufgedampft. Bei Ausbildung der Zwischenschicht aus einer Nickel- und Chromschicht sollten diese gemeinsam eine Dicke von etwa 15 µm nicht überschreiten. Chrom weist eine höhere Härte auf als Nickel, hat jedoch den Nachteil, daß es bei den verfahrensmäßig zum Aufdampfen der Verschleißschicht anzuwendenden Temperaturen sich bereits auflöst und porös wird. Da es erfindungsgemäß jedoch auf einer Unterlage aus Nickel, d.h. Nickel-Phosphor-Legierung eingesetzt wird, kann diese Nickel-Phosphor-Legierung die Temperatureinwirkung auf das Chrom auffangen und die Chromschicht stabilisieren. Gleichzeitig erhält jedoch diese Zwischenschicht durch die Chromauflage eine insgesamt höhere Härte und Verschleißfestigkeit als eine Nickel-Phosphor-Legierungsschicht allein.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren mit einer Gravur bzw. Prägemuster versehenen Walzen und Platten sind reproduzierbar herstellbar und weisen eine hohe Verschleißfestigkeit, d.h. wesentlich verlängerte Standzeit und eine Härte von mindestens etwa 2000 HV je nach Art der aufgedampften Metall-Hartstoffverbindung auf.

Mit der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Abscheidung einer Zwischenschicht aus einer Nickel-

Phosphor-Legierung wird eine sehr homogene dichte Schicht erreicht. Hierbei handelt es sich um ein bekanntes Verfahren der autokatalytischen oder außenstromlosen Nickel-Phosphor-Legierungsabscheidung. In dem chemischen Nickelbad befinden sich neben Nickelionen Reduktionsmittel, meistens wird Natriumhypophosphit verwendet. Aus diesem Bad werden dann Nickel-Phosphor-Legierungen mit Phosphorgehalten zwischen etwa 3 bis 13 Gew.-% abgeschieden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können gravierte Walzen oder Platten für Druckverfahren oder dergleichen mit sehr hoher Auflösung der Prägemuster und Gravuren mit hoher Genauigkeit verschleißfest ausgerüstet werden.

Die Erfindung wird nachfolgend in der Zeichnung beispielhaft erläutert. Es zeigen

Figur 1 schematisch im Querschnitt den Aufbau einer gravierten Platte mit Zwischenschicht und Verschleißschicht

Figur 2 schematisch im Querschnitt den Aufbau einer gravierten Platte mit zweischichtiger Zwischenschicht und Verschleißschicht.

Der Grundkörper 1 zum Beispiel für ein Prägewerkzeug aus Metall, wie Stahl und Buntmetall, beispielsweise Messing, Bronze, weist die Grundform eines Kubus für eine Gravurplatte oder eines Rohres mit sehr großen Wanddicken oder Zylinders für eine Gravurwalze auf. Die Oberfläche des Grundkörpers 1 wird in den gewünschten Bereichen entsprechend dem gewünschten Prägemuster mit der Gravur 2 auf mechanischem, elektromechanischem Wege oder mittels Ätzung versehen. Der so mit der Gravur 2 versehene Grundkörper 1 wird nach Reinigung anschließend zumindest im Bereich der gravierten Oberfläche mit einer autokatalytisch abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Legierungsschicht 3 in einer Dicke von etwa 12 bis 15 μm überzogen. Danach wird der so mit der Zwischenschicht 3 versehene Grundkörper 1 im Vakuum erwärmt und getempert bei einer Temperatur von etwa 400 °C während 2,5 Stunden und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann wird der Grundkörper im Bereich der gravierten und beschichteten Oberfläche poliert und gereinigt. Danach kann die Verschleißschicht 4 als äußerste Schicht durch Aufdampfen einer entsprechenden metallischen Hartstoffverbindung, beispielsweise Titan-Nitrid im Hochvakuum bei Temperaturen bis zu 480 °C nach dem PVD-Verfahren aufgebracht werden. Hierbei wird der sich auf Raumtemperatur befindende Grundkörper 1 langsam im Vakuum aufgeheizt bis auf die entsprechende Temperatur. Die Verschleißschicht 4 sollte eine Dicke von etwa 5 bis 7 μm aufweisen. Nach dem Abkühlen des so mit den Schichten 3 und 4 ausgestatteten Grundkörpers 1 nach dem Aufdampfen der Schicht 4

wird auch die aufgedampfte Schicht oberflächlich poliert. Damit ist die gravierte Platte oder Walze mit einer verschleißfesten Schicht von ca. 3000 HV ausgerüstet. Diese gravierte Walze oder Platte ist nach diesem Verfahren reproduzierbar herstellbar.

Bei dem in der Figur 2 dargestellten ausschnittsweise schematischen Aufbau einer gravierten Platte oder Walze ist der Grundkörper 1 ebenfalls mit der gravierten Oberfläche 2 ausgestattet. Hierauf ist eine erste Zwischenschicht 3a aus einer Nickel-Phosphor-Legierung autokatalytisch abgeschieden in einer Schichtdicke von etwa 5 μm . Gegebenenfalls nach erforderlichen Reinigungsprozessen wird hierauf elektrolytisch eine Chromschicht 3b in einer Dicke von 5 μm aufgetragen und anschließend durch Wärmebehandlung im Vakuum bei Temperaturen bis 400 °C gereinigt, entgast und getempert. Dann wird die gravierte beschichtete Oberfläche poliert und danach, wie in dem Beispiel nach Figur 1 beschrieben, eine verschleißfeste Schicht 4 zum Beispiel aus Titan-Nitrid oder Titan-Carbid aufgedampft.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können gravierte Walzen und Platten mit feinsten Gravurmustern, zum Beispiel 40.000 Löcher auf 1 cm² je ca. 16 μm tief, reproduzierbar mit einer Oberflächenhärte ab 2000 HV je nach Hartstoff für die Verschleißschicht hergestellt werden. Derartige Gravuren werden zum Beispiel für Gravur- und Beschichtungswalzen vielfältig für Druckverfahren benötigt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von gravierten Walzen und Platten für den Flexodruck, Tiefdruck und Coating mit einem Grundkörper aus Metall, auf dessen Oberfläche mechanisch, elektromechanisch oder mittels Ätzung eine Gravur entsprechend einem gewünschten Prägemuster erzeugt wird und dann mindestens eine Schicht eines Metalles bzw. einer Metallverbindung zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit und der Korrosionsbeständigkeit auf die gravierte Oberfläche des Grundkörpers aufgebracht wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß
 - a) auf die mit der Gravur versehene Oberfläche des Grundkörpers eine dichte Zwischenschicht einer Dicke von etwa 10 bis 15 μm und einer Härte von mindestens 850 HV nach Vickers aufgebracht wird,
 - b) dann der mit der Zwischenschicht versehene gravierte Grundkörper im Vakuum auf eine Temperatur von mindestens 200 °C zum Reinigen erwärmt wird
 - c) und nach der Abkühlung auf Raumtemperatur die beschichtete gravierte Oberfläche des Grundkörpers poliert und gereinigt

- wird,
- d) dann auf die beschichtete mit der Gravur versehene Oberfläche des Grundkörpers eine Verschleißschicht aus einer Metallverbindung mit einer Härte nach Vickers von mindestens 2000 durch Aufdampfen im Vakuum nach dem PVD-Verfahren bei Temperaturen von 200 bis zu etwa 480 °C in einer Dicke von etwa 4 bis 8 µm aufgebracht wird,
- e) und nach Abkühlen die mit der aufgedampften Verschleißschicht versehene Oberfläche des Grundkörpers poliert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Zwischenschicht eine autokatalytisch abgeschiedene Nickel-Phosphor-Legierung mit einem Phosphorgehalt von 5 bis 13 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 13 Gew.-%, erzeugt wird und der mit der Nickelschicht versehene Grundkörper im Vakuum auf eine Temperatur von mindestens 240 °C, vorzugsweise bis 420 °C, während einer Dauer von etwa 1 bis 3 Stunden erwärmt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Zwischenschicht aus Keramik aufgespritzt wird.
4. Verfahren nach Anspruche 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Zwischenschicht aus einer ersten auf den Grundkörper autokatalytisch abgeschiedenen Schicht einer Nickel-Phosphor-Legierung mit einem Phosphorgehalt von 3 bis 13 Gew.-% in einer Schichtdicke von etwa 4 bis 8 µm und einer zweiten hierauf elektrolytisch abgeschiedenen Schicht von Chrom mit einer Schichtdicke von etwa 4 bis 8 mm gebildet wird, und die nachfolgende Erwärmung im Vakuum des mit der Zwischenschicht versehenen Grundkörpers bei einer Temperatur von mindestens 240 bis etwa 420 °C während einer Dauer von etwa 1 bis 2 Stunden durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß für die Verschleißschicht Metallboride, -carbide, -nitride, -oxyde, -silicide der Elemente der vierten bis sechsten Nebengruppe des Periodensystems Titan, Zirkon, Hafnium bzw. Vanadium, Niob, Tantal bzw. Chrom, Molybdän, Wolfram einzeln oder in Kombinationen eingesetzt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß für die Verschleißschicht Carbide, Nitride und Oxyde der Elemente der vierten Nebengruppe des Periodensystems eingesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß für die Verschleißschicht Titan-Nitrid eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß für die Verschleißschicht Titan-Aluminium-Nitrid oder Titan-Aluminium-Carbonitrid eingesetzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß für die Verschleißschicht Titan-Carbonitrid eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß für die Verschleißschicht Titan-Carbid eingesetzt wird.

Fig. 1

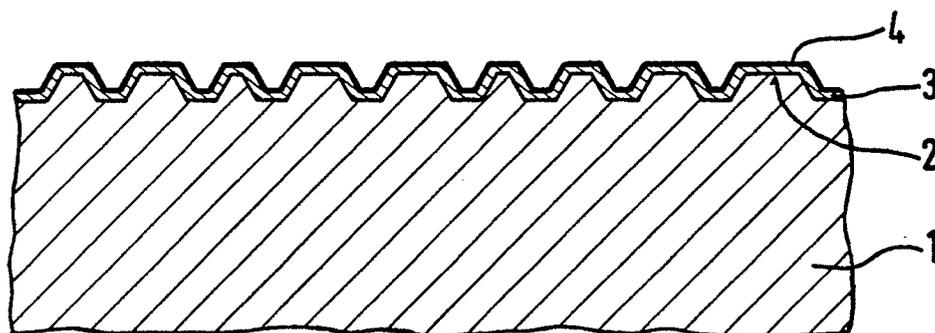


Fig. 2

