

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 748 701 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
18.12.1996 Patentblatt 1996/51

(51) Int. Cl.⁶: **B41N 7/00**

(21) Anmeldenummer: **96107011.7**

(22) Anmeldetag: **03.05.1996**

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

(30) Priorität: **04.05.1995 DE 19516032**

(71) Anmelder: **KURT ZECHER GmbH
D-33098 Paderborn (DE)**

(72) Erfinder: **Brinkmann, Roland
33098 Paderborn (DE)**

(74) Vertreter: **Hanewinkel, Lorenz, Dipl.-Phys.
Patentanwalt
Ferrariweg 17a
33102 Paderborn (DE)**

(54) **Farbübertragungswalze mit Ionenimplantat**

(57) Farbübertragungswalze mit einer mechanisch oder durch Laserung eingebrachten Oberflächenstruktur aus Farbübertragungsnapfchen (N) in einer mikroporösen, metallischen oder keramischen oder metallkeramischen Hartstoffschicht (HS), wobei die oberflächlichen Mikrorisse (M) und Poren durch ein mit einem Hochspannungsplasma applizier-

tes metallisches Ionenimplantatmaterial (H) geschlossen sind.

Eine Deckschicht (D) aus einem implantierten Oxid gibt eine erhöhte Glätte und eine gewünschte Oberflächenaffinität zur Druckfarbe.

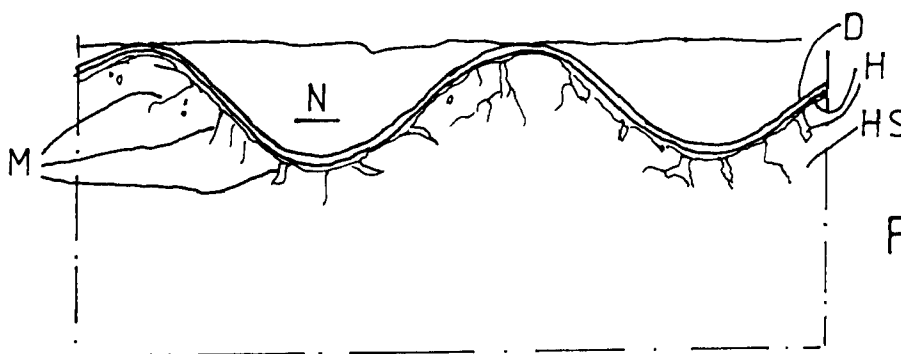


Fig. 6

EP 0 748 701 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Farbübertragungswalze mit einer mechanisch oder durch Laserung eingebrachten Oberflächenstruktur aus Farbübertragungsnapfchen in einer mikroporösen, metallischen oder keramischen oder metallkeramischen Hartstoffschicht, sowie ein verfahren zu deren Herstellung.

Eine derartige Farbübertragungswalze ist beispielsweise aus der DE 40 07 130 A1 bekannt. Bei dieser sind in eine metallische Oberfläche Napfchen eingeprägt, und ein dabei entstehender Grat abgetragen, und die Napfchenoberfläche ist mit Hartstoffen, z.B. mit Hartchrom oder mit Siliziumcarbidkörnern, in einer Nickelmatrix, zur Erhöhung der Abriebfestigkeit galvanisch beschichtet. Zusätzlich kann darauf eine dünne Hartchromschicht aufgetragen sein. Diese oberen Schichten sind jedoch stets von feinen Mikrorissen durchzogen, und es sind feine Poren mit Mikrometerabmessungen insbesondere an den Grenzen der eingelagerten Hartstoffkörner festzustellen, wodurch nur eine begrenzte Haftung derselben gegeben ist.

Weiterhin sind aus der Zeitschrift: Flexo, 1985, Vol. 10, No. 10; 45-50, Farbwalzen bekannt, deren Napfchen in eine plasmagespritzte Hartkeramischicht, z.B. Chromoxid (Cr2O3) eingelasert sind. Bei punktuellen Hochtemperaturbehandlung mit dem Laserstrahl und der darauffolgenden schnellen Abkühlung entstehen Mikrorisse und Mikroporen und starke Verwerfungen und Verspannungen im Gefüge, was die Abriebfestigkeit und Korrosionsfestigkeit verringert.

Es ist Aufgabe der Erfindung, die eingangs bezeichnete Farbübertragungswalze dahingehend zu verbessern, daß sie eine höhere Standzeit, einen geringeren Abrieb und eine geringere Korrosionsanfälligkeit aufweist.

Die Lösung besteht darin, daß oberflächliche Mikrorisse und Poren durch ein mit einem Hochspannungsplasma appliziertes Ionenimplantatmaterial geschlossen sind.

Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Behandlung der vorbekannten Walzen zur plasmaunterstützten Implantation des Verschleißmaterials ist in den Ansprüchen 13 bis 17 angegeben.

Alle bisher bekannten mikrostrukturierten Farbübertragungswalzen eignen sich für die erfindungsgemäße Behandlung der Oberfläche mit Implantatmaterial und zwar sowohl bei der Neuproduktion als auch zur Nachbehandlung. Die bei der Implantation aufgetragenen Materialschichten haben eine zu den Napfchenabmessungen vergleichsweise geringe Dicke von 1 - 2 µm, so daß das Napfchenvolumen praktisch unverändert bleibt.

Als Stoffe zum Auffüllen und zum Schließen der Risse und Poren haben sich Kombinationen vierwertiger Stoffe mit Schwermetallen, insbes. das vierwertige Titan und das sechswertige Molybdän im Gewichtsverhältnis 70/30 bis 90/10, vorzugsweise 80/20, bewährt. Diese Metallionen dringen bis tief ins Innere von Mikro-

rissen und die Grenzschicht ein, die häufig an den Korngrenzen elektrolytisch aufgetragener Schichten oder in gesputterten Schichten oder nach der Laserung auftreten. Der Verschluß und das Auffüllen der Risse erbringt insbesondere auch eine Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit, da die Oberfläche glatt und dicht wird.

Die Implantation der Metallionen erfolgt in einer Stickstoffatmosphäre, so daß sich die Metalle zum Teil als Nitride damit verbinden und sehr harte Kristalline Strukturen bilden.

Vorteilhaft wird eine weitere abriebfeste Deckschicht von 0,05 - 1 µm, bevorzugt 0,1 µm Stärke aus einem Hartstoff in ähnlicher Weise implantiert. Es sind harte Metalloxide oder -nitride dazu vorgesehen. Zirkonoxid (ZrO2) hat sich besonders bewährt, wozu die Implantation in einem Sauerstoffplasma vorgenommen wird. Diese Deckschicht wird insbesondere so gewählt, daß eine gewünschte Oberflächenaffinität zu der zu transportierenden und zu dosierenden Druckfarbe entsteht.

Außer einer Veredelung der Oberfläche mit Zirkonoxid sind auch erfolgreich Siliziumoxid-, Silizium- und Kohlenstoffschichten erzeugt und eingesetzt worden. Bei der Kohlenstoffbeschichtung hat sich ein Schmiereffekt gezeigt, der den Abrieb reduziert.

Die so vergüteten Oberflächen zeigen eine höhere Härte von 1400 - 166 HV gegenüber der der Farbteilchen, die unter 1200 HV liegt. Die unbehandelten Oberflächen von Chrom haben eine Härte von 600 - 800 HV, und Oberflächen von den Keramiken haben Härten von 900 - 1000 HV. Sie liegen somit i.a. unter der der Farbpartikel, und es tritt ein ständiger Verschleiß auf.

Die Implantationen erfolgen unter Hochspannung mit einer turbulenten Strömung des Plasmas bevorzugt in Stickstoff und/oder Sauerstoff. Als Spannung werden eintausend bis zehntausend Volt angelegt, und die Stromstärke wird so gewählt, daß bei mäßiger Erwärmung eine ausreichende Eindringtiefe der Ionen und eine Verankerung des Implantats in der Oberfläche erfolgt ohne diese zu verbrennen oder thermisch zu zerstören.

Einen Gasdruck von ca. 1 mbar hat sich als günstig erwiesen. Die Auftreffspannung der Ionen liegt bevorzugt im Bereich zwischen 600 V und 2kV.

Die Betriebswärme wird durch entsprechende Steuerung der Stromstärke und der Hochspannung so niedrig gehalten, daß keine merklichen thermischen Spannungen nach dem Abkühlen in der oberflächennahen Schicht entstehen. Es sind Temperaturen von 50 - 80° C vorgesehen. Deshalb können auch solche neuartigen Walzen nach der DE 44 26 485 mit Implantat vergütet werden, deren Hartstoffschicht von einem Kunststoffunterbau getragen ist. Insbes. ist die Hartstoffschicht über einer Metallschicht auf einem elastischen Kunststoffmantel aufgebracht ist, der aus mit Kunststofffasereinlagen armiertem Kunststoff besteht und mit einem elastischen Unterbau auf einen festen metallischen Walzenkern auswechselbar aufgezogen ist.

Vorteilhafte Ausgestaltungen sind anhand der Figuren 1 bis 7 dargestellt.

- Fig. 1 zeigt eine vergrößerte Aufsicht auf eine gera-
sterte Walzenoberfläche;
- Fig. 2 zeigt einen 1000-fach vergrößerten Schnitt
durch das Gefüge unter einem geprägten
Näpfchen;
- Fig. 3 zeigt einen hochvergrößerten Schnitt durch
ein Näpfchen mit einer Hartstoff-Metallma-
trix-Beschichtung;
- Fig. 4 zeigt in 100-facher Vergrößerung Mikrorisse
entlang der Korngrenzen einer Walzenbe-
schichtung;
- Fig. 5 zeigt eine Aufsicht 150-fach vergrößert auf
eine gelaserte Hartkeramikoberfläche;
- Fig. 6 zeigt einen Querschnitt zu Fig. 5 in 350-
facher Vergrößerung;
- Fig. 7 zeigt einen schräg in die Tiefe verlaufenden
Anschliff zu Fig. 5.

Figur 1 zeigt eine vergrößerte Aufsicht auf einen Ausschnitt der Oberfläche einer Walze 1, die in einem vorgegebenen Raster R mit pyramidenstumpfförmigen Näpfchen N versehen ist. Zwischen den Näpfchen verbleibt ein kleiner Steg S und die schräggeneigten Wandungen W enden in einem flachen Boden B.

Figur 2 zeigt eine tausendfache Vergrößerung eines kleinen Ausschnittes der Wandung W und des Bodens B eines Näpfchens N, wobei das aus einem Hartstoff HS, z.B. Stahl, bestehende Gefüge durch eine mikrometerstarke Dotierung mit einem Ionenimplantatmaterial H und einer darüberliegenden Deckschicht D versehen ist. Es ist verdeutlicht, daß der Hartstoff HS in seinem Gefüge durch die mechanische Bearbeitung sehr stark zerstört ist und oberflächlich eine große Rauigkeit und Porosität aufweist, obwohl die Oberfläche vor der Ionenimplantation elektrolytisch poliert worden ist. Die Schichtstärken der Implantate H, D sind überhöht dargestellt; insbes. die implantierte oxydische Deckschicht D ist im allgemeinen wesentlich dünner als die nitrifizierte metallische Implantation H.

Figur 3 zeigt einen vergrößerten Querschnitt in die Walzenoberfläche hinein, wobei die Näpfchen N in bekannter Weise mit einem oxydischen Hartstoff HS aus einer Nickelmatrix mit Carbideinlage besteht, auf die eine Hartchromschicht aufgezogen ist. Die Chromoberflächen ist dann durch die Ionenimplantation mit dem Implantatmaterial H und der Deckschicht D versehen.

Figur 4 zeigt eine vergrößerte Oberfläche der Hartstoffschicht HS, die mit Hartchrom versehen ist. Es bilden sich deutlich die Korngrenzen ab, welche kleine

Mikrorisse M bilden. Diese Mikrorisse werden durch das Hochspannungsimplantat geschlossen.

Figur 5 zeigt eine andere Art der bekannten Walzenoberflächen in starker Vergrößerung. Hierbei ist eine keramisierte Oberfläche beispielsweise aus Chromoxid durch eine Laserung mit Näpfchen N versehen. Der Laserstrahl wird von Näpfchen zu Näpfchen geführt und schmilzt mit hoher Energie das Material auf und verdampft einen Teil desselben, so daß sich die Näpfchen N bilden. Wie die Zeichnung nach einem Foto zeigt, sind die Kraterränder ungleichmäßig aus der Schmelze erstarrt, und es sind viele Mikrorisse M dort sichtbar.

Wie Figur 6 im Tiefenschnitt zeigt, reichen die Mikrorisse M bis in eine relativ zur Näpfchenstruktur große Tiefe der erstarrten Näpfchenoberfläche hinein. Diese Mikrorisse M sind mit dem Implantat H ausgefüllt. Auf dem Implantat H ist die Deckschicht D gezeigt, die insbes. die Verträglichkeit der Farbe mit der Oberfläche günstig beeinflusst und ihr eine vorgegebene Haftfähigkeit zur Druckfarbe verleiht. Die Stärken der Schichten H und D sind überhöht dargestellt.

Figur 7 zeigt einen von links nach rechts schräg in die Tiefe verlaufenden Schliff einer gelaserten Hartstoffschicht HS. Es zeigt sich, daß die Mikrorisse M auch in den tiefgelegenen Bereichen sich etwa radial von den Näpfchen N erstrecken. Diese Mikrorisse werden durch die Ionenimplantation aufgefüllt und abgedichtet. Außerdem ergibt das Implantatmaterial H, D eine relativ glatte Näpfchenoberfläche.

Patentansprüche

1. Farbübertragungswalze (1) mit einer mechanisch oder durch Laserung eingebrachten Oberflächenstruktur aus Farbübertragungsnäpfchen (N) in einer mikroporösen, metallischen oder keramischen oder metallkeramischen Hartstoffschicht (HS), dadurch gekennzeichnet, daß oberflächliche Mikrorisse (M) und Poren durch ein mit einem Hochspannungsplasma appliziertes Ionenimplantatmaterial (H) geschlossen sind.
2. Farbübertragungswalze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ionenimplantatmaterial (H) aus einem vierwertigen Stoff und mindestens einem Schwermetall besteht.
3. Farbübertragungswalze nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ionenimplantatmaterial (H) aus Titan und Molybdän im Verhältnis 70/30 bis 90/10 besteht.
4. Farbübertragungswalze nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Ionenimplantatmaterial (H) mit einer verschleißfesten, dünnen Deckschicht (D) aus einem Hartstoff, insbesondere einem Metalloxid und/oder Metallnitrid, durch eine Ionenimplantation so belegt ist, daß

die Deckschicht (D) eine vorgegebene Affinität zu einer mit der Druckwalze zu dosierenden Druckfarbe aufweist.

5. Farbübertragungswalze nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht (D) eine Stärke von 0,05 - 1 µm, bevorzugt 0,1 µm, hat. 5
6. Farbübertragungswalze nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht (D) aus Zirkonoxid, Siliziumoxid, Silizium oder Kohlenstoff besteht. 10
7. Farbübertragungswalze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartstoffschicht (HS) aus geschliffenem und gefinishtem Chromoxid (Cr₂O₃) einer Stärke von 100 - 150 µm besteht und die Näpfchen (N) durch eine Lasergravur eingebracht und gefinisht sind und danach das Ionenimplantatmaterial (H) porenschließend eingebracht ist. 15
8. Farbübertragungswalze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartstoffschicht (HS) aus einer plasmaabgeschiedenen Nickel-Chromlegierung 80/20 von ca. 100 µm Dicke besteht. 20
9. Farbübertragungswalze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartstoffschicht (HS) aus Stahl, Kupfer oder Nickel besteht, das nach dem Einbringen der Näpfchen (N) und elektrolytischer Polierung dünn mit Hartchrom (HC) beschichtet ist. 25
10. Farbübertragungswalze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartstoffschicht (HS) aus Stahl, Kupfer oder Nickel besteht, das nach dem Einbringen der Näpfchen (N) elektrolytisch mit einer Metallmatrix unter Einlagerung von Hartstoffkörnern beschichtet ist. 30
11. Farbübertragungswalze nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartstoffkörner aus Siliciumcarbid bestehen und in einer Nickelmatrix eingelagert sind. 40
12. Farbübertragungswalze nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartstoffschicht (HS) auf eine dünne metallische Zwischenschicht aufgebracht ist, die auf einem Kunststoffmantel, der Kunststofffasereinlagen enthält, aufgesputtert ist. 45
13. Verfahren zu Herstellung einer hochabriebfesten und hochkorrosionsfesten Farbübertragungswalze, insbes. nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Walze (1) nach dem Einbringen der Näpfchen (N) in einem ersten Implantationsschritt in einem Gasentladungsplasma bei einer Spannung von eintausend Volt bis 55

zu zehntausend Volt bei einer Temperatur zwischen 50 - 80°C einer turbulenten Schwermetallionen-Implantation ausgesetzt wird, bis Mikrorisse (M) und Mikroporen der Oberfläche aufgefüllt sind und auf freier Oberfläche das Ionenimplantatmaterial (H) in einer Schichtstärke unter 1 µm aufgewachsen ist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Ionen vier- und sechswertige Stoffe, insbes. Titan und Molybdän in einem Gewichtsverhältnis von 70/30 bis 90/10, dem Plasma zugeführt werden.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasentladung in Stickstoff oder Sauerstoff bei ca. 1 mbar Druck brennt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß dem ersten Implantationsschritt ein zweiter folgt, bei dem die Walze (1) in einem Gasentladungsplasma bei einer Spannung von eintausend bis zehntausend Volt mit einer Auftreffenergie von 600 - 2000 eV bei einer Temperatur zwischen 50 - 80°C einer turbulenten Metallionen, Metalloxid und/oder Metallnitrid-Implantation ausgesetzt wird, bis das Oxid oder Nitrid auf eine Schichtstärke von 0,05 bis 1 µm auf der Oberfläche aufgewachsen ist.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Gasentladungsplasma Zirkonoxid (ZrO₂), Siliziumoxid, Silizium oder Kohlenstoff implantiert wird.

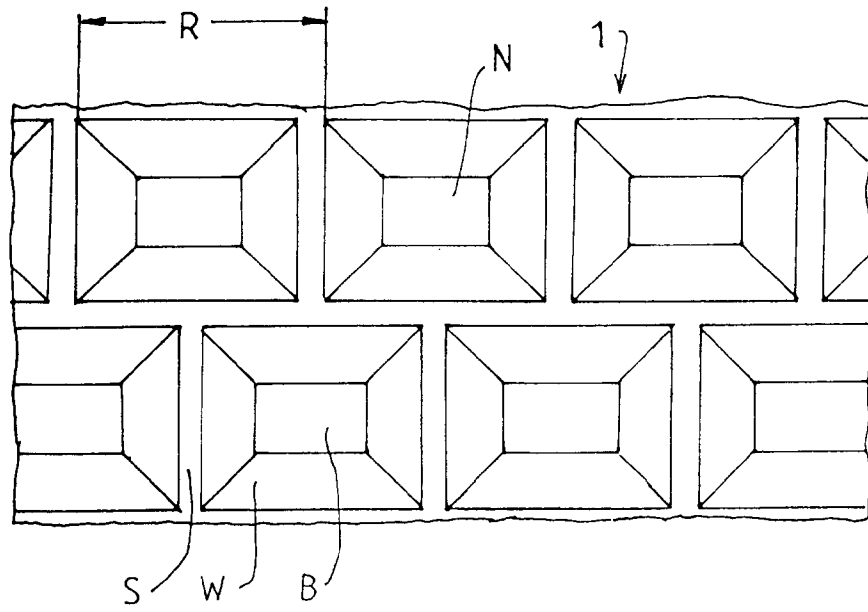


Fig. 1

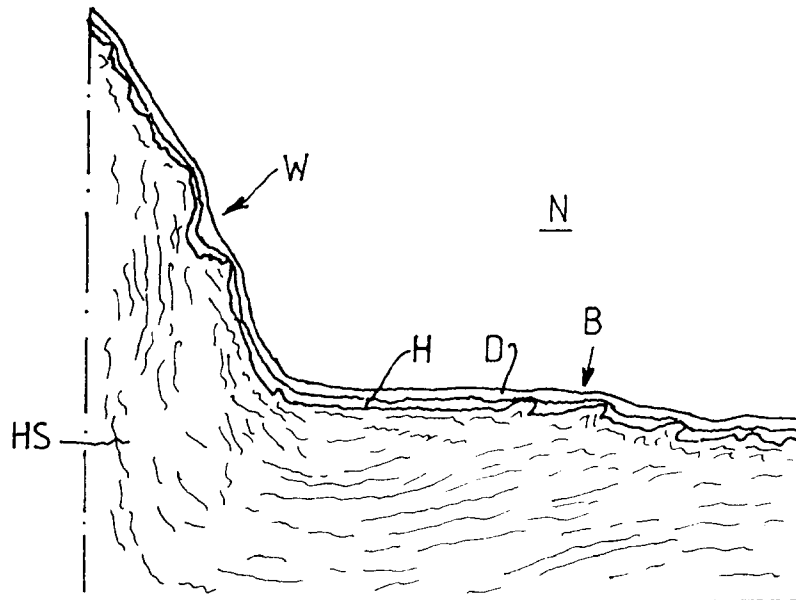


Fig. 2

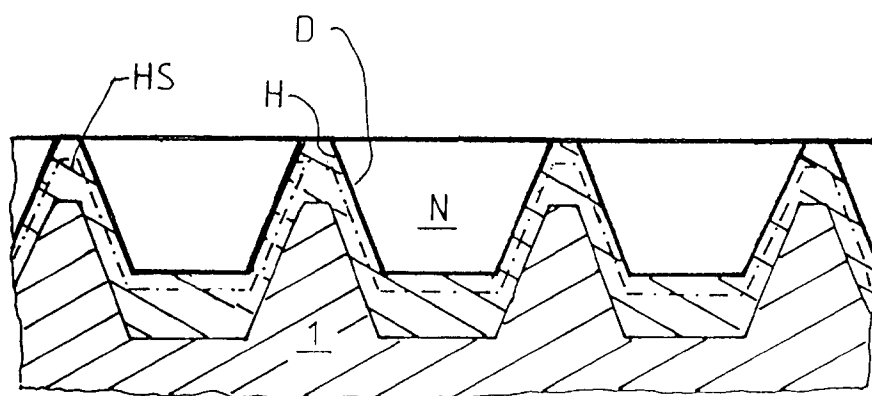


Fig. 3

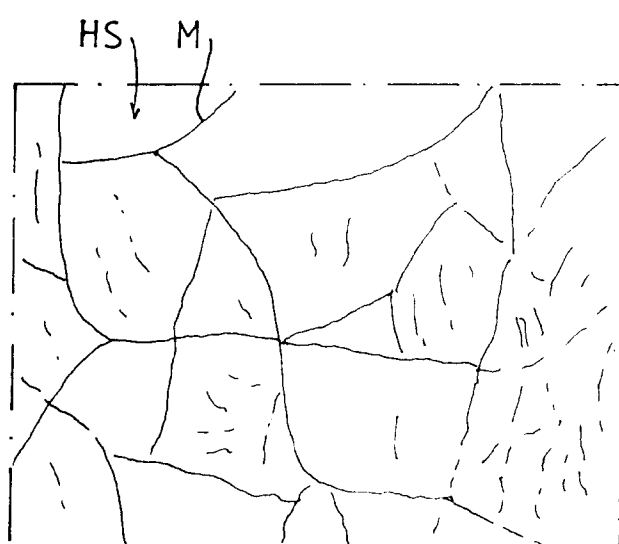


Fig. 4

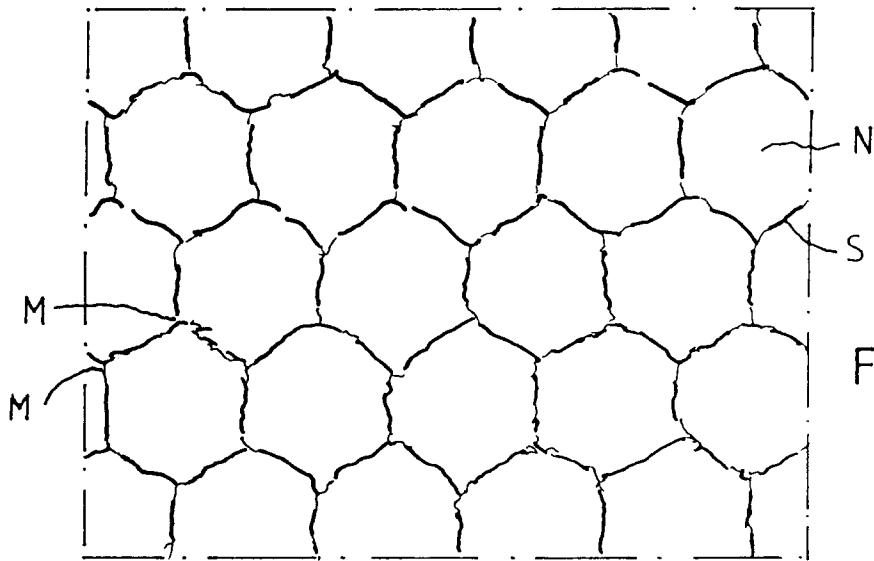


Fig. 5

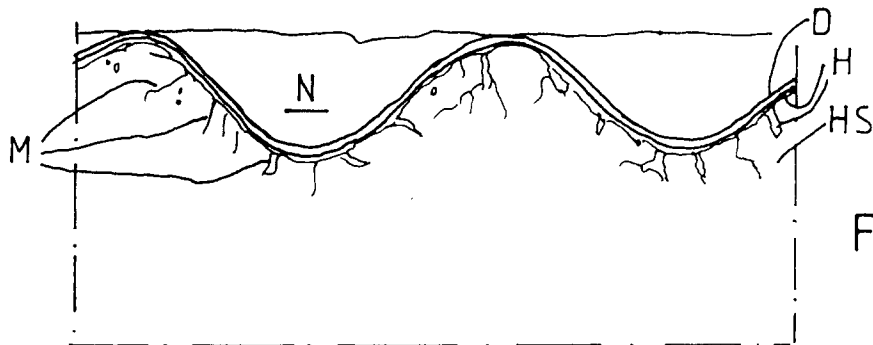


Fig. 6

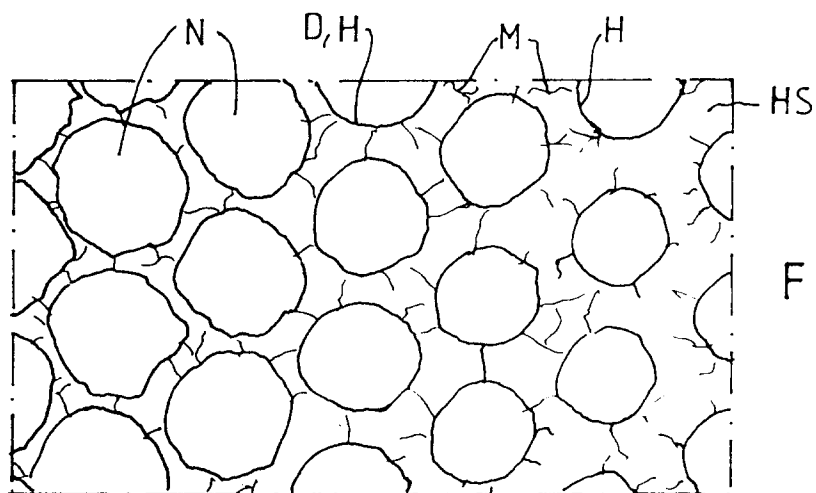


Fig. 7