

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 761 844 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
12.03.1997 Patentblatt 1997/11

(51) Int. Cl.⁶: **C25D 3/08**, C25D 5/14

(21) Anmeldenummer: **96107054.7**

(22) Anmeldetag: **04.05.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI SE

(30) Priorität: **12.08.1995 DE 19529843**

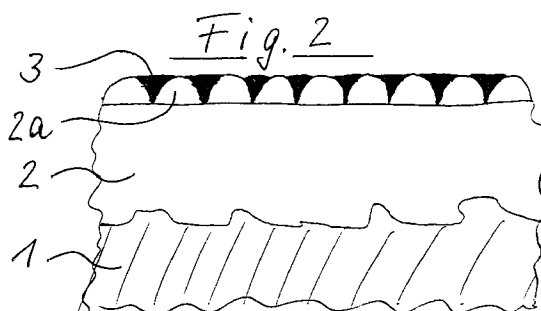
(71) Anmelder: **Santini, Marco**
78052 VS Villingen (DE)

(72) Erfinder: **Santini, Marco**
D-78052 VS-Villingen (DE)

(74) Vertreter: **Brommer, Hans Joachim, Dr.-Ing.**
Patentanwälte Dipl.-Ing. R. Lemcke,
Dr.-Ing. H.J. Brommer,
Dipl.-Ing. F. Petersen
Postfach 40 26
76025 Karlsruhe (DE)

(54) Verfahren zur galvanischen Verchromung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Chrom-Überzügen, wobei das Grundmaterial (1) einem galvanischen Verchromungsbad zur Bildung eines Hartchrom-Überzuges (2) mit perl- oder säulenstrukturartiger Oberfläche (2a) ausgesetzt wird und anschließend die perl- oder säulenstrukturartige Oberfläche durch galvanisch aufgebrachtes Schwarzchrom aufgefüllt und geglättet wird.



EP 0 761 844 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Chrom-Überzügen auf einem elektrisch leitenden, insbesondere metallischen Grundmaterial, wobei das Grundmaterial zunächst gereinigt und aktiviert wird und sodann einem galvanischen Verchromungsbad ausgesetzt wird zur Bildung eines Hartchrom-Überzuges einer Härte von zumindest 600 HV mit perl- oder säulenstrukturartiger Oberfläche, insbesondere gemäß deutschem Patent 25 02 284.

In der genannten Patentschrift wird ein Verchromungsbad beschrieben, mit dem sich glänzende bis metallgraue Chromüberzüge mit perlstrukturartiger Oberfläche mit einer Härte bis etwa 1.500 HV erzielen lassen. Diese Chromüberzüge mit dem Handelsnamen "DURALLOY" zeichnen sich zum einen durch hohe Verschleißfestigkeit, zum anderen durch günstige Gleiteigenschaften aus, da die homogene kugelförmige Oberfläche die Benetzbarkeit und damit die Ausbildung eines stabilen Ölfilms begünstigt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den bekannten Chrom-Überzug dahingehend zu verbessern, daß er auch ohne Schmierstoffe hohe Verschleißfestigkeit bei niedrigen Reibwerten aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die perl- oder säulenstrukturartige Oberfläche des Hartchrom-Überzuges durch galvanisch aufgebracht Schwarzschrorn aufgefüllt und geglättet wird. Dieses Schwarzschrorn wird in einer Schichtdicke von zumindest 1 µ, vorzugsweise von etwa 2 µ bis etwa 6 µ aufgebracht, wodurch sichergestellt ist, daß die Perl- oder Säulenstruktur der unteren Hartchromschicht ganz oder weitgehend bedeckt wird. Soweit das Schwarzschrorn die untere Hartchromschicht überragt, wird es im praktischen Betrieb in einer Art Einlaufvorgang innerhalb kurzer Zeit je nach Einsatz und Belastung verdichtet und somit in der homogenen Perlstruktur eingebettet.

Es hat sich überraschend gezeigt, daß mit dieser Mischstruktur auf zusätzliche Schmiermittel vollkommen verzichtet werden kann, und daß man trotzdem eine Laufzeitverlängerung des erfindungsgemäß beschichteten Bauteiles um den Faktor drei bis sechs erhält. Dabei erstreckt sich der Anwendungsbereich über Temperaturen von minus 150 ° C bis 500 ° C. Dieses Ergebnis ist vor allem deshalb erstaunlich, weil eine Schwarzschrornbeschichtung auf einer Hartchrombeschichtung wenig sinnvoll erscheint: Schwarzschrornbeschichtungen werden im wesentlichen nur aus dekorativen Gründen in der Unterhaltungs-Elektronik und der Uhrenindustrie eingesetzt und haben bekanntlich wegen ihres hohen Sauerstoffgehaltes eine schlechte mechanische Beständigkeit, insbesondere geringe Abriebfestigkeit. Sie erschienen daher bis jetzt für technische Anwendungen weitgehend ungeeignet.

Es ist zwar bereits bekannt, zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften von Hartchrom-Überzü-

gen PTFE einzulagern. Dabei wird die Hartchrom-Schicht chemisch so nachbehandelt, daß auf der Oberfläche Inhomogenitäten entstehen, die anschließend durch Erhitzung erweitert werden. In diese Inhomogenitäten wird dann pulverförmiges PTFE eingepreßt. Man kann aus diesem bekannten Verfahren allerdings keine Anregungen ableiten, stattdessen einen zusätzlichen Überzug aus Schwarzschrorn aufzubringen.

Um eine gute Haftung der Schwarzschrornbeschichtung auf der Hartchromunterlage zu gewährleisten, empfiehlt es sich, einige Spülvorgänge zwischenschalten, damit keine Elektrolytflüssigkeit aus dem Hartchrombad in das Schwarzschrornbad verschleppt wird. Ebenso sollten die beiden galvanischen Bäder innerhalb von etwa 3 - 5 Minuten aufeinanderfolgen, damit sich auf dem Hartchrom keine Oxidschicht bildet; anderenfalls muß diese vor dem Eintauchen in das Schwarzschrornbad entfernt werden.

Zur Erzielung einer optimalen Oberflächenstruktur empfiehlt es sich, daß die perl- oder säulenartige Oberfläche der Hartchromschicht einen Zentrumsabstand zwischen benachbarten Erhebungen etwa 1 µ bis etwa 5 µ aufweist. Dies läßt sich durch Einhaltung der in dem deutschen Patent 25 02 284 beschriebenen Parameter für das Verchromungsbad zuverlässig steuern.

Die Erfindung wird nachstehend anhand eines Ausführungsbeispieles mit Zeichnungen näher erläutert; dabei zeigt

Figur 1 einen Querschnitt durch das Werkstück nach dem Aufbringen der Hartchrom- und der Schwarzschrornschicht und
Figur 2 den gleichen Querschnitt nach dem Einlaufen des Werkstückes.

Ausgegangen wird von einem metallischem Werkstück, das zunächst thermisch mit maximal 70° C und elektrolytisch entfettet und sodann durch eine 5 %ige Schwefelsäure-Beize vom basischen in den sauren Zustand überführt wird, um es für die anschließende galvanische Behandlung zu aktivieren. Sodann wird das Werkstück in ein Verchromungsbad getaucht, das 400 bis 500 g/l Chromtrioxid, 2 bis 14 g/l Strontiumsulfat, 4 bis 26 g/l Kaliumsilikofluorid, 2 bis 8 g/l Kaliumdichromat und 4 bis 50 g/l technische 2,2-Dichlormalonsäure enthält. Hinsichtlich der übrigen Behandlungsparameter sei auf das bereits genannte deutsche Patent 25 02 284 verwiesen.

Das Werkstück 1 (vergl. Figur 1 und 2) erhält dadurch einen Hartchrom-Überzug 2 mit einer Schichtdicke von zumindest 2 µ, vorzugsweise etwa 4 - 6 µ oder mehr. Die Badparameter werden so eingestellt, daß sich an der Oberfläche der Hartchromschicht eine mehr oder weniger regelmäßige Perlstruktur 2a mit einer Rauhtiefe von zumindest etwa 1 µ, vorzugsweise etwa 1,5 µ bis etwa 5 µ einstellt.

Nach dieser Behandlung wird das Werkstück gespült, um die Reste des Chrombades zu entfernen und dann in ein zweites galvanisches Bad getaucht, um

auf die Perlstruktur eine Schwarzschrömschicht aufzubringen. Als Schwarzschrömelektrolyte eignen sich unter anderem die unter dem Handelsnamen ANKOR 1130 und 1131 vertriebenen Schwarzschrömbäder. Sie enthalten etwa 420 bis 480 g/l Chromsäure, etwa 2 bis 15 g/l Chromoxid, Cr_2O_3 und sind vorzugsweise sulfatfrei. Die Badtemperatur liegt bei Zimmertemperatur, die Stromdichte bei 15 bis 30 A/dm². Nach einer Behandlungszeit von einigen Minuten erhält man eine Schwarzschrömschicht von etwa 2 µ bis etwa 5 µ. Die Schichtdicke wird etwa so gewählt, daß die Perlstruktur 2a der Hartchrömschicht zumindest ausgefüllt und geebnet wird, zweckmäßig auch eine gewisse Überdeckung erhält, wie dies in Figur 1 dargestellt ist. Diese Überdeckung wird aufgrund der geringen Abriebfestigkeit des Schwarzschröms nach einer kurzen Einlaufphase abgetragen und in die Perlstruktur verdichtet, worauf sich die in Figur 2 dargestellte Oberflächenstruktur ergibt. Sie ist gekennzeichnet durch eine zusammenhängende Schwarzschrömphase, die von einer Vielzahl von Hartchröminseln durchsetzt ist. Sie weist keinerlei Poren oder Risse auf.

Zur Stabilisierung der Schwarzschrömschicht, insbesondere zur Bindung des Chrom-Mischoxids, kann sie durch eine Polieremulsion versiegelt werden.

Untersuchungen haben ergeben, daß die beschriebene Oberflächenstruktur außerordentlich hohe Verschleißfestigkeit bei niedrigen Reibwerten aufweist und auch in Bereichen ohne Schmierung eingesetzt werden kann. So ergab der Test einer Führungsschiene mit darauflaufendem Wagen eine zurückgelegte Strecke von 12 km bei unbeschichtetem Zustand oder bei einer ZnFe-Beschichtung bzw. von 65 km bei einer erfindungsgemäßen Beschichtung, wobei im letztgenannten Fall die unbeschichteten Laufrollen zum Ausfall führten.

Gleichzeitig besteht hoher Korrosionsschutz: Im Salzsprühtest nach DIN 50021 SS wurde die Lebensdauer eines erfindungsgemäß beschichteten Werkstückes zu 400 Stunden ermittelt gegenüber einer Lebensdauer von 24 Stunden eines normal mit 20 - 25 µ hartverchromten Werkstückes und gegenüber einer Lebensdauer von 120 Stunden eines mit 2 - 4 µ DURALLOY hartverchromten Werkstückes.

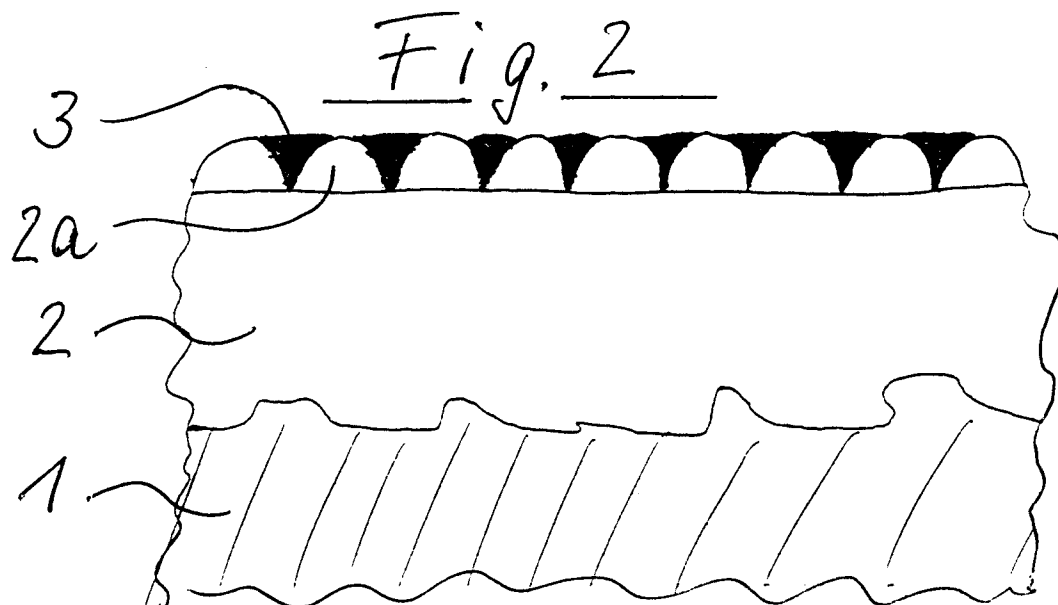
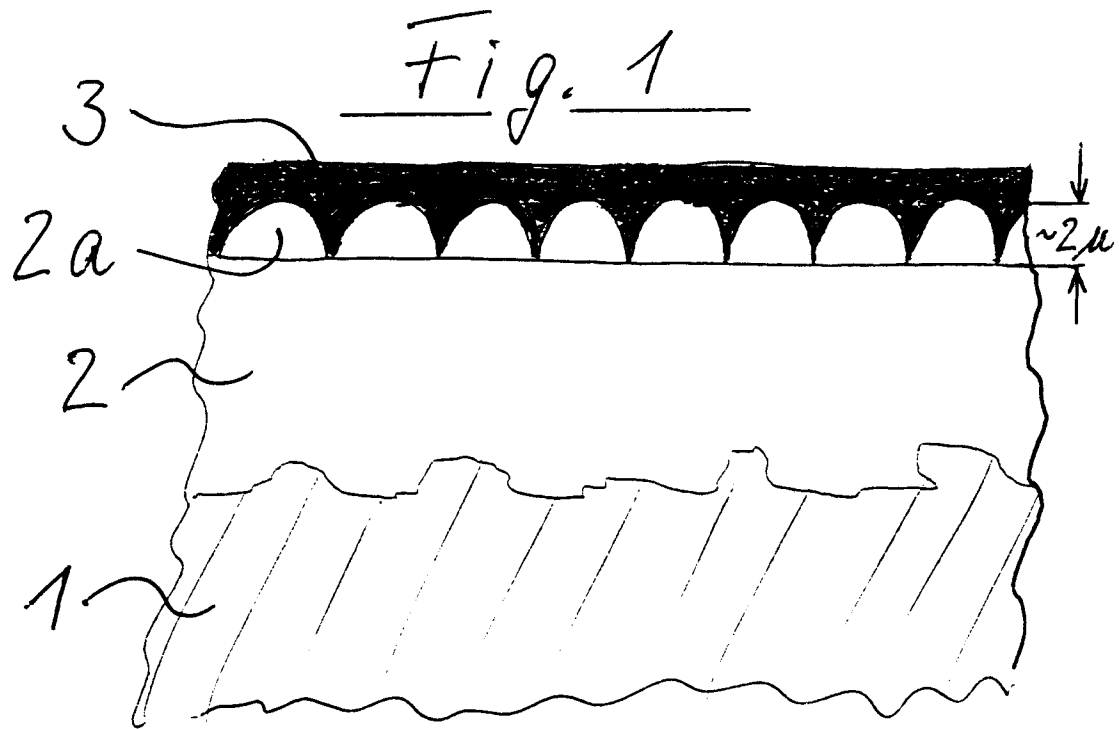
Zusammenfassend zeichnet sich die Erfindung durch erheblich verlängerte Standzeiten, niedrigere Reibwerte und durch Einsparung der Schmierstoffe aus.

Patentansprüche

1. Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Chrom-Überzügen auf einem metallischen Grundmaterial, wobei das Grundmaterial zunächst gereinigt und gegebenenfalls aktiviert wird und sodann einem galvanischen Verchromungsbad ausgesetzt wird zur Bildung eines Hartchröms-Überzuges einer Härte von zumindest 600 HV mit perl- oder säulenstrukturartiger Oberfläche, insbesondere gemäß deutschem Patent 25 02 284,

dadurch gekennzeichnet, daß die perl- oder säulenstrukturartige Oberfläche durch galvanisch aufgebrachtes Schwarzschröms ausgefüllt und geglättet wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Schwarzschröms in einer Schichtdicke von zumindest etwa 1 µ, insbesondere von etwa 2 µ bis etwa 6 µ aufgebracht wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Schwarzschröms Chromoxid enthält, insbesondere etwa 93 % bis etwa 96 % Chrom und etwa 4 % bis etwa 7 % Chromoxid.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der galvanischen Hartverchromung und der galvanischen Schwarzschrömsverchromung zumindest ein Spülvorgang stattfindet.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Schwarzschrömsverchromung innerhalb weniger Minuten nach erfolgter Hartverchromung stattfindet, oder daß eine auf der Hartchrömschicht gebildete Oxidschicht vor der Schwarzschrömsverchromung entfernt wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwarzschrömschicht durch eine Emulsion versiegelt wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die perl- oder säulenstrukturartige Oberfläche der Hartchrömschicht einen Zentrumsabstand zwischen benachbarten Erhebungen von etwa 1 µ bis etwa 5 µ aufweist.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 7054

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, no. 195 (C-183), 25. August 1983 & JP-A-58 096892 (SUZUKI JIDOSHA KOGYO KK), 9. Juni 1983, * Zusammenfassung * -----	
		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) C25D3/08 C25D5/14
		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	25. November 1996	Nguyen The Nghiep, N
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)