

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 909 839 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
11.12.2002 Patentblatt 2002/50

(51) Int Cl.7: **C25D 15/02, F16J 9/26**

(21) Anmeldenummer: **98118677.8**

(22) Anmeldetag: **02.10.1998**

(54) **Galvanische Hartchromschicht**

Galvanic hard chromium layer

Couche de chrome dur galvanique

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT

(30) Priorität: **16.10.1997 DE 19745811**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.04.1999 Patentblatt 1999/16

(73) Patentinhaber: **Federal-Mogul Burscheid GmbH**
51399 Burscheid (DE)

(72) Erfinder:

- **Linde, Rudolf**
42929 Wermelskirchen (DE)
- **Buran, Ulrich, Dipl.-Ing.**
51399 Burscheid (DE)
- **Neuhäuser, Hans-Jochem, Dr.**
51469 Bergisch Gladbach (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 668 375

EP 0 909 839 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine galvanische Hartchromschicht mit einem sich teilweise oder durch die gesamte Schichtdicke erstreckendem durch anodische Schaltung aufgeweitetem Rißnetzwerk, mit in den Rissen eingelagerten Feststoffpartikeln.

[0002] Nach der EP PS 0217 126 ist es bekannt, in die Risse des Rißnetzwerkes von galvanisch abgeschiedenen Hartchromschichten Feststoffpartikel einzulagern, die vor allem zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit aus Hartstoffpartikeln bestehen. Im Prinzip können in die Risse jedoch Feststoffpartikel aus Festschmierstoffen, duktilen Metallen, organischen Thermoplasten und / oder Feststoffen zur Verbesserung der Gleiteigenschaften der Chromschicht, Duktilität, der Korrosionsbeständigkeit oder zur Einfärbung eingelagert sein.

Zur Herstellung werden mikrorißbildende Verchromungselektrolyte mit darin dispergieren Feststoffpartikeln verwendet, so daß beim Galvanisieren unter mehrfacher Stromumkehr bei kathodischer Schaltung des Werkstückes sich der Chromüberzug bildet und bei anodischer Schaltung des Werkstückes sich die Mikrorisse aufweiten und mit den Feststoffpartikeln füllen. Bei der nachfolgenden Stromumkehr werden durch Chromabscheidung die Risse verschlossen und die eingelagerten Feststoffpartikel in den Rissen eingekapselt.

[0003] Nach der EP PA 0668 375 werden Hartchromschichten aus mikrorißbildenden Verchromungselektrolyten mit darin dispergierten Feststoffpartikeln unter Verwendung von pulsierendem Strom abgeschieden, wobei unter kathodischer Schaltung des Werkstückes sich in die bildende Chromschicht außer in den Rissen auch in die Chrommatrix selbst die Feststoffpartikel einlagern.

[0004] Die aus der EP PS 0127 126 bekannten Chromschichten, mit in den Rissen eingelagerten Hartstoffpartikeln, haben sich vor allem als Laufflächenbeschichtungen von Kolbenringen und ähnlichem, auf reibenden Verschleiß bei hohen Temperaturen belasteten Maschinenteilen, bewährt.

Je nach Bauart und Leistungstyp der Verbrennungskraftmaschine sind die Kolbenringe unterschiedlich extremen Belastungen ausgesetzt.

[0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine galvanische Hartchromschicht gemäß Oberbegriff des Patentanspruches 1 in Bezug auf ihre Festigkeitseigenschaften weiter zu verbessern.

[0006] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die Merkmale des Patentanspruches 1 und durch ein Herstellungsverfahren gemäß Anspruch 9 gelöst. Und zwar wird zur Herstellung mindestens einer Lage Hartchrom das Chrom aus dem Elektrolyten am kathodisch geschalteten Werkstück mit pulsierendem Gleichstrom mit Stromdichten zwischen 5 und 250 A/dm² abgeschieden, so daß in der Chromlage entsprechend der Stromdichte Lagen Hartchrom mit unterschiedlicher Kristallisationsform abgeschieden werden. Nach einer Abscheidungsphase einer Lage wird das Werkstück anodisch geschaltet, so daß sich das Rißnetzwerk im Hartchrom aufweitet und mit den Feststoffpartikeln füllt. Entsprechend der Wiederholung des Vorgangs werden mindestens zwei bzw. mehrere übereinanderliegende Lagen Hartchrom am Werkstück abgeschieden, in die durch anodische Schaltung Feststoffe eingelagert werden. Bei Gesamtschichtdicken von bevorzugten etwa 0,005 bis 1,0 mm liegt die Dicke der einzelnen Lagen dann bei 0,0005 bis 0,5 mm.

[0007] Zusätzlich kann das Chrom legiert sein. Bevorzugte Legierungsmetalle sind Molybdän, Wolfram und / oder Vanadium, wobei zur Herstellung wie an sich bekannt, die Legierungselemente in den Verchromungselektrolyten als Salze gelöst sind und zusammen mit dem Chrom galvanisch abgeschieden werden. Die Legierungselemente sind bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent in der Chromschicht vorhanden. Im Sinne der Erfindung können alle Lagen einer Chromschicht einheitlich aus einer Chromlegierung oder aber auch jede Lage aus einer gesonderten Legierung bestehen. Die Erfindung betrifft auch die in Anspruch 8 definierte Verwendung.

[0008] Mit der erfindungsgemäßen Chromschicht wurden die Laufflächen von Kolbenringen für Verbrennungskraftmaschinen beschichtet und die Kolbenringe wurden in Prüfstandsläufen untersucht. Die erfindungsgemäß beschichteten Kolbenringe waren auch bei extremen Temperatur- und Verschleißbelastungen mit wesentlich längerer Lebensdauer einsatzfähig als die bisher bekannten mit Chromeinlagerungsschichten versehenen Kolbenringe. Offensichtlich besitzen die Schichten aufgrund der Zusammensetzung aus Chrom mit Lagen unterschiedlicher Kristallisationsform, verbesserte technologische Eigenschaften im Verbund. Die Legierung des Chroms, vor allem mit den Metallen Molybdän, Vanadium und Wolfram ergibt dann eine weitere Verbesserung.

[0009] Durch die Erfindung ist somit eine Chrom- bzw. Chromlegierungsschicht mit im Rißnetzwerk eingelagerten und eingekapselten Feststoffpartikeln geschaffen, welche gegenüber den aus der EP PS 0217 126 bekannten Chromeinlagerungsschichten verbesserte technologische Eigenschaften besitzt. Insbesondere als Oberflächenbeschichtung von Kolbenringen weist die Schicht insbesondere bei Verwendung von Hartstoffen als Feststoffpartikel eine wesentlich verlängerte Lebensdauer im motorischen Betrieb auf.

[0010] Die mit der erfindungsgemäßen Schicht versehenen Kolbenringe sind unter extremen Temperatur- und Verschleißbelastungen einsetzbar. Die erfindungsgemäße Schicht ist in gleicher Weise als Beschichtung für ähnliche, auf hohe Temperatur und / oder verschleißbelastete Maschinenteile einsetzbar.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Schichten ist vergleichsweise zu den aus der EP PS 0217 126 bekannten Schichten kaum aufwendiger.

Die Erfindung wird anhand von zwei Ausführungsbeispielen mit einer Querschliffaufnahme näher erläutert.

Beispiel 1:

[0011] Ausgegangen wird von einem Verchromungselektrolyten mit

Beispiel 1:

[0012] Ausgegangen wird von einem Verchromungselektrolyten mit

250 g/l	CrO ₃	Chromsäure
2,5 g/l	H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
20 g/l	Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid als dispergierte Feststoffpartikel

[0013] Die Verchromung erfolgt bei 55 C° in 3 Stufen.

1. Zum Verchromen wird das Werkstück in einer ersten Stufe kathodisch geschaltet und während 20 Minuten einem pulsierendem Gleichstrom mit einer Stromdichte zwischen 120 A/dm² und 20 A/dm² ausgesetzt. Der Wechsel der Stromdichte erfolgt nach 0,05 Sekunden, so daß das Werkstück insgesamt jeweils 12000 Zyklen Stromdichten von 120 A/dm² und 20 A/dm² ausgesetzt ist.

2. Anschließend wird in einer zweiten Stufe das Werkstück unter kathodischer Schaltung mit einer Chromschicht während 30 Minuten bei einer konstanten Stromdichte von 65 A/dm² versehen.

3. In einer dritten Stufe wird umgepolt und durch anodische Schaltung des Werkstückes bei einer Stromdichte von 65 A/dm² während einer Minute, wird das Rißnetzwerk der vorher abgeschiedenen Chromschichten aufgeweitet und mit Feststoffpartikeln gefüllt.

[0014] Es ist nach dieser Zeit eine Schicht mit einer Schichtdicke von 0,05 mm erzeugt, so daß der gesamte Abscheidungs Vorgang neunmal wiederholt wird, um eine gewünschte Schichtdicke von 0,5 mm zu erhalten.

[0015] Das Querschnittsbild zeigt den Querschnitt durch die abgeschiedene Chromschicht in 500 facher Vergrößerung mit 18 Lagen aufeinanderliegender Chromschichten.

Auf das Substrat (1) ist zunächst in Stufe 1 die Lage (2) Hartchrom mit pulsierendem Gleichstrom in der Verfahrensstufe 1 abgeschieden. Die Lage (3) entstand bei konstantem Gleichstrom in Verfahrensstufe 2. Anschließend wurde in der Verfahrensstufe 3 das bis in die Lage (2) reichende Rißnetzwerk (4) der Lage (3) insgesamt 18 mal wiederholt, so daß eine Gesamtschicht mit 18 Lagen aus Abwechslung der Lagen 2 und 3 entsteht.

Beispiel 2:

[0016] Im Ausführungsbeispiel 2 wird von einem Verchromungselektrolyten wie im Beispiel 1 ausgegangen, dem zur Herstellung einer Chrommolybdänlegierungsschicht 220 g/l (N H₄)₆ Mo₇ O₂₄ 4 H₂O (Ammoniummolybdat) zugesetzt sind. Die abgeschiedene Chrom-Molybdänlegierung enthält 2,4 Gew. % Molybdän.

Die Abscheidungsbedingungen der Schicht sind die gleichen wie im Ausführungsbeispiel 1. Die abgeschiedene Schicht zeigt in etwa ein gleiches Querschnittsbild wie das Querschnittsbild der Schicht aus Ausführungsbeispiel 1.

Patentansprüche

1. Galvanische Hartchromschicht mit einem teilweise oder durch die gesamte Schichtdicke sich erstreckendem durch anodische Schaltung aufgeweitetem Rißnetzwerk, mit in den Rissen eingelagerten Feststoffpartikeln, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hartchromschicht aus zumindest zwei Lagen Hartchrom besteht, und die Lagen eine unterschiedliche Kristallisationsform aufweisen, wobei eine Lage (3) mit konstantem Gleichstrom abgeschieden ist, welche das Rißnetzwerk (4) mit den eingelagerten Feststoffpartikeln enthält und, dass mindestens eine Lage (2) durch pulsierenden Gleichstrom abgeschieden ist, so dass die Feststoffpartikel eingekapselt sind.

2. Galvanische Hartchromschicht nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mit einem pulsierendem Gleichstrom abgeschiedenen Lagen (2) Hartchrom mit Stromdichten zwischen 5 und 250 A/dm² abgeschie-

den sind.

3. Galvanische Hartchromschicht nach einem der Patentansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dicke der gesamten Hartchromschicht 0,005 bis 1,0 mm beträgt.
4. Galvanische Hartchromschicht nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dicke der einzelnen Lagen Hartchrom (2,3) zwischen 0,0005 und 0,5 mm liegt.
5. Galvanische Hartchromschicht nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Hartchrom mit aus dem Verchromungselektrolyten beim Verchromen gleichzeitig abgeschiedenen Metallen legiert ist.
6. Galvanische Hartchromschicht nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Chrom 0,1 bis 30 Gewichtsprozent Molybdän, Vanadium und / oder Wolfram enthält.
7. Galvanische Hartchromschicht nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die einzelnen Lagen Hartchrom unterschiedliche Legierungselemente enthalten.
8. Verwendung der galvanischen Hartchromschicht nach einem der Patentansprüche 1 bis 7, als Oberflächenbeschichtung für Kolbenringe von Verbrennungskraftmaschinen.
9. Verfahren zur Herstellung einer galvanischen Hartchromschicht nach einem der Patentansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** in einer ersten Stufe das Werkstück (1) kathodisch geschaltet und unter pulsierendem Gleichstrom aus einem schwefelsauren Verchromungselektrolyten mit darin dispergierten Feststoffpartikeln eine erste Lage (2) Hartchrom abgeschieden wird, dass in einer zweiten Stufe auf die Lage (2) die Hartchromlage (3) mit konstantem Gleichstrom abgeschieden wird, dass in einer dritten Stufe unter anodischer Schaltung des Werkstückes (1) das Rißnetzwerk (4) der Lage (3) aufgeweitet und mit Feststoffpartikeln gefüllt wird und dass die Abscheidung der Hartchromlagen (2) und (3) aus Verfahrensstufe 1 und 2 sowie die Aufweitung des Rißnetzwerks (4) und Füllung mit Feststoffpartikeln nach Verfahrensstufe 3 nacheinander solange wiederholt wird bis die gewünschte Gesamtschichtdicke erreicht ist.

Claims

1. Electrolytically deposited hard chromium coating having a crack network extending partially or completely through the entire coating thickness, and widened anodically, with solid particles incorporated in the cracks, **characterised in that** the hard chromium coating consists of at least two layers of hard chromium, and the layers have different crystalline forms, one layer (3) being deposited using constant direct current and containing the crack network (4) with the incorporated solid particles, and **in that** at least one layer (2) is deposited using pulsating direct current, so that the solid particles are encapsulated.
2. Electrolytically deposited hard chromium coating according to patent claim 1, **characterised in that** the layers (2) of hard chromium which are deposited using a pulsating direct current are deposited with current densities of between 5 and 250 A/dm².
3. Electrolytically deposited hard chromium coating according to one of patent claims 1 to 2, **characterised in that** the thickness of the entire hard chromium coating is 0.005 to 1.0 mm.
4. Electrolytically deposited hard chromium coating according to one of patent claims 1 to 3, **characterised in that** the thickness of the individual layers of hard chromium (2, 3) is between 0.0005 and 0.5 mm.
5. Electrolytically deposited hard chromium coating according to one of patent claims 1 to 4, **characterised in that** the hard chromium is alloyed with metals which are simultaneously deposited from the chrome-plating electrolyte during plating.
6. Electrolytically deposited hard chromium coating according to one of patent claims 1 to 5, **characterised in that** the chromium contains 0.1 to 30% by weight molybdenum, vanadium and/or tungsten.

7. Electrolytically deposited hard chromium coating according to one of patent claims 1 to 6, **characterised in that** the individual layers of hard chromium contain different alloy elements.
8. Use of the electrolytically deposited hard chromium coating according to one of patent claims 1 to 7 as a surface coating for piston rings of internal combustion engines.
9. Method of producing an electrolytically deposited hard chromium coating according to one of patent claims 1 to 7, **characterised in that** in a first stage the workpiece (1) is connected as a cathode and, using pulsating direct current, a first layer (2) of hard chromium is deposited from a sulphuric chrome-plating electrolyte with solid particles dispersed in it, **in that** in a second stage, the hard chromium layer (3) is deposited on layer (2) using constant direct current, **in that** in a third stage, with the workpiece (1) connected as an anode, the crack network (4) of layer (3) is widened and filled with solid particles, and **in that** the deposition of hard chromium layers (2) and (3) of method stages 1 and 2 as well as the widening of the crack network (4) and filling with solid particles according to method stage 3 are repeated until the desired total coating thickness is reached.

Revendications

1. Couche de chrome dur galvanique ayant un réseau de fissures élargi en couplage anodique, s'étendant sur une partie ou la totalité de l'épaisseur de la couche, ayant des particules solides insérées dans les fissures, **caractérisée en ce que** la couche de chrome dur se compose d'au moins deux sous-couches de chrome dur et que les couches présentent une forme de cristallisation différente, une sous-couche (3), contenant le réseau de fissures (4) ayant des particules solides insérées, étant déposée avec un courant continu constant et **en ce qu'**au moins une sous-couche (2) est déposée par courant continu pulsé de manière à encapsuler les particules solides.
2. Couche de chrome dur galvanique selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les sous-couches (2) déposées avec un courant continu pulsé sont déposées à des densités de courant entre 5 et 250 A/dm².
3. Couche de chrome dur galvanique selon l'une des revendications 1 à 2, **caractérisée en ce que** l'épaisseur de la totalité de la couche de chrome dur galvanique atteint 0,005 à 1,0 mm.
4. Couche de chrome dur galvanique selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** l'épaisseur des différentes sous-couches de chrome dur (2, 3) se situe entre 0,0005 et 0,5 mm.
5. Couche de chrome dur galvanique selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** le chrome dur est allié à des métaux déposés en même temps que le chromage à partir de l'électrolyte de chromage.
6. Couche de chrome dur galvanique selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** le chrome contient de 0,1 à 30 pour-cent en poids molybdène, vanadium et/ou vanadium.
7. Couche de chrome dur galvanique selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** les différentes sous-couches de chrome dur contiennent divers éléments d'alliage.
8. Utilisation de la couche de chrome dur galvanique selon l'une des revendications 1 à 7, comme revêtement superficiel pour les segments de piston des machines à combustion interne.
9. Procédé de fabrication d'une couche de chrome dur galvanique selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que**, dans une première étape, la pièce à usiner (1) est couplée à la cathode et que l'on dépose une première sous-couche (2) de chrome dur en courant continu pulsé à partir d'un électrolyte de chromage à l'acide sulfurique ayant des particules solides dispersées, **en ce que**, dans une deuxième étape, on dépose sur la sous-couche (2) la sous-couche de chrome dur (3) en courant continu constant, **en ce que**, dans une troisième étape, on élargit le réseau de fissures (4) de la sous-couche (3) en couplage anodique de la pièce à usiner (1) et **en ce que** le dépôt des sous-couches de chrome dur (2) et (3) réalisé à l'étape de procédé 1 et 2 tout comme l'élargissement du réseau de fissures (4) et le remplissage de particules solides selon l'étape de procédé 3 sont reproduites l'une après l'autre jusqu'à ce que l'épaisseur de couche totale voulue soit obtenue.

