

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 097 261 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

29.01.2003 Patentblatt 2003/05

(21) Anmeldenummer: **99931178.0**

(22) Anmeldetag: **24.06.1999**

(51) Int Cl.7: **C25D 1/00**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP99/04412

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 00/000672 (06.01.2000 Gazette 2000/01)

(54) **GALVANISCHES BAD UND VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG STRUKTURIERTER HARTCHROMSCHICHTEN UND VERWENDUNG**

GALVANIC BATH, METHOD FOR PRODUCING STRUCTURED HARD CHROMIUM LAYERS AND USE THEREOF

BAIN GALVANIQUE, PROCEDE PERMETTANT DE PRODUIRE DES COUCHES STRUCTUREES DE CHROME DUR ET UTILISATION DUDIT PROCEDE

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

(30) Priorität: **26.06.1998 DE 19828545**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.05.2001 Patentblatt 2001/19

(73) Patentinhaber: **Cromotech Oberflächentechnik GmbH**
70771 Leinfelden-Echterdingen (DE)

(72) Erfinder: **SZAMEITAT, Klaus**
D-70771 Leinfelden-Echterdingen (DE)

(74) Vertreter: **Stahl, Dietmar, Dipl.-Ing.**
MAN Roland Druckmaschinen AG,
Mühlheimer Strasse 341
63075 Offenbach (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 3 402 554 **DE-A- 4 211 881**
DE-A- 4 432 512 **US-A- 3 506 548**
US-A- 4 588 481 **US-A- 4 619 742**
US-A- 5 415 761

EP 1 097 261 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 vorliegende Erfindung betrifft ein galvanisches Bad und ein Verfahren zur Erzeugung strukturierter Hartchromschichten sowie dessen Verwendung zur Erzeugung strukturierter Hartchromschichten auf Bauteilen. Es ist seit langem gängiger Stand der Technik, Gegenstände der Technik oder des allgemeinen Gebrauchs mittels galvanischer Prozesse mit Oberflächenbeschichtungen zu versehen. Dies ist erforderlich, um den Gegenständen spezielle funktionelle und/oder dekorative Oberflächeneigenschaften zu verleihen, wie etwa Härte, Korrosionsbeständigkeit, metallisches Aussehen, Glanz etc. Bei der galvanischen Oberflächenbeschichtung wird aus einem Bad, das zumindest das abzuscheidende Metall als Salz gelöst enthält, das Metall mittels Gleichstrom auf dem als Kathode geschalteten Gegenstand abgeschieden. Der zu beschichtende Gegenstand besteht in aller Regel aus einem metallischen Material. Ist das Grundmaterial statt dessen an sich nicht elektrisch leitend, so kann die Oberfläche etwa durch eine dünne Metallisierung leitfähig gemacht werden. Galvanische Bäder, die Nickel oder Chrom enthalten, dienen bei technischen Anwendungen meist zur Erzeugung besonders harter, mechanisch widerstandsfähiger Schichten.

[0002] In bestimmten Fällen ist es erforderlich oder erwünscht, daß Gegenstände, die mit einer galvanisch erzeugten Hartchromschicht versehen sind, eine raue Oberflächenstruktur aufweisen. Bei dekorativen Oberzügen soll somit etwa ein mattes Aussehen oder ein angenehmer, nicht glatter "Griff" erzeugt werden. Im technischen Bereich erfüllen raue Hartchromschichten oder Strukturchromschichten bestimmte funktionale Eigenschaften. Bei Maschinenbauteilen, die in gleitendem Kontakt miteinander stehen, wie zum Beispiel Kolben, Zylinder, Laufbuchsen, Achslagern etc., sind raue Hartchromschichten von Vorteil, da die Struktur Schmiermitteldéposits bildet, so daß ein Trockenlaufen verhindert wird. In der graphischen Industrie werden z.B. für Druckmaschinen bogenführende Trommeln, Farbwalzen und insbesondere Feuchtreibzylinder mit einer speziellen, rauen Oberfläche benötigt. In der Umformtechnik können strukturverchromte Werkzeuge verwendet werden, um dem zu bearbeitenden Werkstück eine strukturierte Oberfläche zu verleihen.

[0003] Nach konventioneller Technik werden Gegenstände mit Hartchrombeschichtung und rauher Oberflächenstruktur durch mechanische Bearbeitung, wie etwa Schleifen, Sandstrahlen, Funkenerosion etc., oder durch chemische Ätzprozesse vor, zwischen oder nach der Verchromung erhalten. Entsprechende Verfahren sind jedoch aufgrund der Vielzahl der erforderlichen unterschiedlichen Arbeitstechniken aufwendig, kompliziert und kostenintensiv.

[0004] Aus DE 42 11 881 ist ein galvanisches Verfahren zum Aufbringen von Oberflächenbeschichtungen auf Maschinenbauteile bekannt, bei dem z.B. Chrom in strukturierter Form abgeschieden wird. Hierbei wird durch zumindest einen Anfangsimpuls und zumindest einen Folgeimpuls von Spannung bzw. Strom sowie bestimmte Führung der Spannungs- bzw. Stromfunktion zunächst eine Keimbildung auf der Oberfläche des Maschinenbauteils und anschließendes Wachstum der Keime des Abscheidematerials bewirkt.

Hierbei wird das Chrom in Form von statistisch gleichmäßig verteilten, dendritischen oder ungefähr halbkugelförmigen (kalottenförmigen) Erhebungen abgeschieden.

[0005] EP 0 722 515 beinhaltet eine Fortbildung des Verfahrens gemäß DE 42 11 881, wobei die Erhöhung der elektrischen Spannung bzw. der Stromdichte in Stufen erfolgt.

[0006] In diesen Verfahren werden an sich bekannte, übliche galvanische Bäder eingesetzt.

[0007] In DE 34 02 554 C2 wird beschrieben, eine gesättigte aliphatische Sulfonsäure mit maximal zwei Kohlenstoffatomen und maximal sechs Sulfonsäuregruppen bzw. Salze oder Halogensäurederivate davon zur Erhöhung der Stromausbeute bei der galvanischen Abscheidung von Hartchrom auf einem Werkstück aus Stahl oder Aluminiumlegierung aus einem wäßrigen, Chromsäure und Schwefelsäure enthaltenden, nichtätzenden Elektrolyten zu verwenden.

[0008] US-A-5 176 813 offenbart ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Chrom aus einem galvanischen Bad mit einer bleihaltigen Anode in Abwesenheit von Monosulfonsäure, wobei das galvanische Bad Chromsäure, Sulfationen und wenigstens eine gegebenenfalls halogenierte Alkylpolysulfonsäure oder deren Salz mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen enthält.

[0009] Die bekannten Verfahren, bei denen strukturierte Chromschichten galvanisch erzeugt werden, besitzen jedoch Nachteile. Sie erfordern einen komplizierten mehrschichtigen Schichtaufbau, bei dem vor der eigentlichen Strukturchromschicht zunächst eine Nickel-Strikeschicht, dann eine dickere Sulfamat-Nickelschicht, gefolgt von einer rißarmen Chromschicht auf das Grundmaterial des Bauteils aufgebracht und zuletzt die Strukturchromschicht mit einer rißarmen Hartchromschicht überzogen werden muß. Diese verschiedenen Schichten erfordern spezifische, unterschiedlich zusammengesetzte galvanische Bäder und hierauf jeweils abgestimmte unterschiedliche Abscheidebedingungen. Die Prozeßführung ist somit aufwendig, kompliziert und aufgrund der notwendigen Arbeitsschritte sehr kostenintensiv. Weiterhin sind mit diesem Verfahren offenbar nur Schichten mit Rauheitswerten Rz bis etwa 10 µm erhältlich. Darüber hinaus ist die Gleichmäßigkeit der Verteilung und der Ausbildung kalottenförmiger Erhebungen noch verbesserungsbedürftig.

[0010] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabenstellung zugrunde, die Erzeugung von strukturierten Hartchromschichten erheblich zu vereinfachen und insbesondere Strukturschichten mit gleichmäßigerer Oberflächen-topographie und wesentlich höheren Rauheitswerten zu ermöglichen.

[0011] Es wurde nun gefunden, daß den Anforderungen entsprechende strukturierte Hartchromschichten aus einem galvanischen Bad erhalten werden können, das in wäßriger Lösung mindestens eine Chrom(VI)-ionen liefernde Verbindung enthält und

- a) Chrom(VI)-ionen in einer Menge, die 100 bis 600 g/l Chromsäureanhydrid entspricht,
- b) Sulfationen in Form von Schwefelsäure und/oder eines löslichen Salzes davon in einem molaren Konzentrationsverhältnis von Chrom(VI)-ionen zu Sulfationen (SO_4^{2-}) von 90:1 bis 120:1, und
- c) 2-Hydroxyethansulfonationen in einer Menge, die 0,01 bis 3,0 g/l des Natriumsalzes entspricht, umfaßt

[0012] Es wurde überraschend gefunden, daß die erfindungsgemäße Kombination der Komponenten Sulfat und 2-Hydroxyethansulfonat besonders vorteilhafte Eigenschaften des Chrombades zur Folge hat.

[0013] Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße galvanische Bad Chrom(VI)-ionen in einer Menge, die 200 bis 250 g/l Chromsäureanhydrid entspricht. Die Chrom(VI)-ionen liefernde Verbindung wird bevorzugt ausgewählt aus Chromsäureanhydrid (CrO_3) und/oder Alkalidichromaten wie $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Von den Alkalidichromaten ist $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bevorzugt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Chrom(VI)-ionen liefernde Verbindung Chromsäureanhydrid. In einer weiteren Ausführungsform ist ein Teil der Chrom(VI)-ionen liefernden Verbindung ein oder mehrere Alkalidichromat(e), bevorzugt Kaliumdichromat. In dieser Ausführungsform werden bevorzugt weniger als 30% und besonders bevorzugt weniger als 15% der Chrom(VI)-ionen durch Alkalidichromat geliefert.

[0014] Das molare Konzentrationsverhältnis von Chrom(VI)-ionen zu Sulfationen im galvanischen Bad beträgt vorzugsweise 100:1 bis 105:1. Die einsetzbaren löslichen Salze der Schwefelsäure werden bevorzugt ausgewählt aus Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Lithiumsulfat, Ammoniumsulfat, Magnesiumsulfat, Strontiumsulfat, Aluminiumsulfat und Kaliumaluminiumsulfat. Besonders bevorzugt ist Strontiumsulfat

[0015] In einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Bad 2-Hydroxyethansulfonationen in einer Menge, die 0,07 bis 1,5/l des Natriumsalzes entspricht. Die im erfindungsgemäßen galvanischen Bad enthaltenen 2-Hydroxyethansulfonationen können bereitgestellt werden durch die 2-Hydroxyethansulfonsäure selbst oder ein Salz davon, bevorzugt das Natriumsalz.

[0016] Das erfindungsgemäße galvanische Chrombad kann in den in dieser Technik gewöhnlich eingesetzten Galvanisieranlagen und mit den hierbei gängigen Arbeitsweisen sowie für die hierbei üblichen Beschichtungszwecke auf den üblicherweise vorgesehenen Grundmaterialien eingesetzt werden. Solche Grundmaterialien können z.B. Gegenstände aus leitenden Materialien wie Metall, insbesondere Stahl, und metallisierte, nicht-leitende Gegenstände sein.

[0017] Das erfindungsgemäße galvanische Bad wird zweckmäßig bei Temperaturen zwischen 30 und 70°C eingesetzt.

[0018] Wird die galvanische Abscheidung aus einem solchen Bad bei einer Temperatur von $\leq 50^\circ\text{C}$ durchgeführt, so lassen sich Chromschichten mit weitestgehend gleichmäßiger kalottenförmiger Mikrostruktur und Rauheitswerten Rz bis etwa 40 μm erzeugen. Eine solche Abscheidung wird bevorzugt im Temperaturbereich 40 und 50°C, bevorzugt zwischen 42 und 48°C und besonders bevorzugt zwischen 44 und 46°C vorgenommen.

[0019] Wird die galvanische Abscheidung aus einem solchen Bad bei einer Temperatur von $\leq 50^\circ\text{C}$ durchgeführt, so lassen sich rißarme glatte Chromschichten erzeugen. Eine solche Abscheidung wird bevorzugt im Temperaturbereich zwischen 51 und 61 °C, bevorzugt zwischen 53 und 59°C und besonders bevorzugt zwischen 55 und 57°C vorgenommen.

[0020] Es ist also auf diese Weise ohne weiteres möglich, aus ein und dem selben erfindungsgemäßen Chrombad nur durch Variation der Badtemperatur während der galvanischen Abscheidung einen dreischichtigen Schichtaufbau auf der Unterlage vorzunehmen, wobei zweckmäßigerweise als erste Schicht eine rißarme glatte Grundschrift, darauf folgend eine Strukturchromschicht und abschließend eine rißarme glatte Funktionsschicht vorgesehen sind. Mit dem erfindungsgemäßen Chrombad kann direkt auf das Grundmaterial, etwa Stahl, abgeschieden werden. Galvanische Vorbeschichtungen, insbesondere mit Nickel, sind nicht erforderlich.

[0021] Zur Abscheidung einer strukturierten Hartchromschicht auf einem Gegenstand wird dieser, als Kathode geschaltet, in das erfindungsgemäße galvanische Bad eingebracht. Dabei ist es ausreichend, wenn der Gegenstand auf Maß geschliffen ist. Eine weitere Oberflächenbearbeitung sowie insbesondere galvanische Vorbeschichtungen sind nicht erforderlich. Für eine besonders gleichmäßige Beschichtung ist es vorteilhaft, das Bad laufend umzuwälzen und/oder den zu beschichtenden Gegenstand im Bad in Rotation zu halten.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in der folgenden Weise durchgeführt werden:

[0023] In einem ersten Schritt wird eine Grundschrift in Form einer glatten rißarmen Chromschicht bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 70°C, bevorzugt von 51 bis 61°C, besonders bevorzugt von 53 bis 59°C und am meisten bevorzugt von 55 bis 57°C abgeschieden. Die Stromdichte kann hierbei bis zu 50 A/dm² betragen. Bei einer Abscheidendauer TP von 10 bis 15 Minuten kann hierbei eine Grundschriftdicke von 6-9 μm erreicht werden. Zweckmäßigerweise wird vor dem Beginn der Abscheidung eine Wartezeit TW eingelegt, während der Gegenstand die Temperatur des Bades annimmt. Diese Zeit kann je nach Größe des Objektes und Temperaturdifferenz 1 bis 10 Minuten betragen.

Es ist vorteilhaft, vor der Abscheidung einen Aktivierungsschritt einzulegen, bei dem der Gegenstand positiv gepolt wird. Die Stromdichte kann hierbei bis zu 30 A/dm² betragen. Als Zeitdauer TP sind 1 bis 2 Minuten ausreichend. Die erhaltene Grundschrift weist in der Regel eine Mikrohärte von 800 bis 950 HV 0,1 auf.

[0024] Im zweiten Schritt erfolgt die eigentliche Abscheidung der Strukturchromschicht aus dem gleichen Bad. Hierfür ist die Badtemperatur auf 30 bis 50°C, bevorzugt auf 40 bis 50°C, besonders bevorzugt auf 42 bis 48°C und am meisten bevorzugt auf 44 bis 46°C einzustellen. Auch in diesem Schritt ist es zweckmäßig, vor dem Beginn der Abscheidung eine Wartezeit TW und einen Aktivierungsschritt mit den bereits genannten Parametern einzulegen. Die Abscheidung erfolgt zweckmäßigerweise bei einer Stromdichte von 75 bis 90 A/dm². Bei einer Abscheidendauer TP von 10 bis 30 Minuten kann hierbei eine Dicke der Strukturschicht von 14 bis 40 µm erreicht werden. Die erhaltene Strukturschicht weist normalerweise eine Mikrohärte von 850 bis 900 HV 0,1 auf. Die Strukturschicht erhält eine Rauigkeit Rz von bis zu etwa 40 µm.

[0025] Im dritten Schritt wird die Strukturchromschicht mit einer dünnen, glatten Hartchromschicht, der Funktionsschicht, überzogen, wiederum aus dem gleichen Bad. Hierzu wird das Bad auf eine Temperatur im Bereich von 50 bis 70°C, bevorzugt von 51 bis 61 °C, besonders bevorzugt von 53 bis 59°C und am meisten bevorzugt von 55 bis 57°C gebracht und dann bei einer Stromdichte bis 50 A/dm² abgeschieden. Bei einer Abscheidendauer TP von 5 bis 15 Minuten kann hierbei eine Schichtdicke der Funktionsschicht von 3 bis 9 µm erreicht werden. Die Funktionsschicht weist normalerweise eine Mikrohärte von 1 000 bis 1050 HV 0,1 auf. Durch die abschließende dünne Hartchromschicht wird die Rauigkeit der Strukturschicht praktisch nicht verändert. Auch in diesem Schritt ist es wiederum zweckmäßig, vor dem Beginn der Abscheidung eine Wartezeit TW und einen Aktivierungsschritt mit den bereits genannten Parametern einzulegen.

[0026] Bei allen Abscheideschritten ist es weiterhin vorteilhaft, vor den jeweiligen Abscheidezeiten eine Rampenzeit TR vorzusehen, in der die Stromdichte auf den entsprechenden Wert geregelt wird. Die Rampenzeit TR kann jeweils 1 bis 5 Minuten betragen.

[0027] Das Verfahren zeichnet sich, im Gegensatz zu Verfahren nach dem Stand der Technik, durch eine besonders einfache Stromdichteführung aus. So ist es zur Erzeugung dünner gleichmäßigen, gut strukturierten Hartchromstrukturbeschichtung ohne weiteres ausreichend, in den jeweiligen Schritten den Anstieg der Stromdichte auf den jeweiligen Sollwert bzw. den jeweiligen Abstieg linear zu führen. Hierdurch werden andernfalls erforderliche, technisch aufwendige und damit teure Strom- und Spannungsregeleinheiten und deren aufwendige Programmierung nicht benötigt. Es kann aber auch im Einzelfall günstig und vorteilhaft sein, die Stromdichte in Stufen auf den Maximalwert bzw. wieder herunterzuregeln.

[0028] Bei diesem Vorgehen erhält man auf der Oberfläche des Gegenstandes eine strukturierte Hartchromschicht, die sich durch eine besonders dichte und gleichmäßige Verteilung von sehr gut ausgebildeten kalottenförmigen Erhebungen auszeichnet. Es kann eine Schicht mit einer Spitzenzahl von 75 bis 100/cm erhalten werden. Je nach Wahl der Abscheidebedingungen, insbesondere im Schritt der Strukturbeschichtung, können Rauigkeitswerte Rz bis zu 40 µm erzielt werden.

[0029] Das erfindungsgemäße Verfahren kann verwendet werden, um eine Chromschicht auf Bauteilen, insbesondere Maschinenbauteilen, zu erzeugen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren verwendet, um eine strukturierte Hartchromschicht auf in gleitendem Kontakt miteinander stehenden Maschinenbauteilen, insbesondere Kolben, Zylindern, Laufbuchsen und Achslagern, auf Walzen, Trommeln oder Zylindern der graphischen Industrie, insbesondere Farbwalzen und Feuchtreibzylindern, und auf Werkzeugen zu erzeugen.

[0030] In einer beispielhaften Ausführungsform der Erfindung enthalten 100 l Bad 20,450 kg Chromsäureanhydrid, 2,500 kg Kaliumdichromat, 0,550 kg Strontiumsulfat und 3,5 g 2-Hydroxyethansulfonsäure-Natriumsalz. Hieraus ergeben sich als Konzentrationswerte im Bad 222 g/l Chromsäureanhydrid, 2,2 g/l freies Sulfat und 0,035 g/l 2-Hydroxyethansulfonsäure-Natriumsalz. Zur Strukturverchromung am Beispiel eines Walzzylinders aus dem Grundwerkstoff Stahl St 52 werden etwa folgende Verfahrensparameter gewählt

Abscheidung Grundschrift (Badtemperatur 55 bis 57°C):		
Aktivierung (30 A/dm ²)	TW	5,0 min
	TR	1,0 min
Abscheidung (50 A/dm ²)	TP	0,5 min
	TR	2,0 min
	TP	10,0 min

Abscheidung Strukturschicht (Badtemperatur 44 bis 46°C):		
	TW	0,5 min

(fortgesetzt)

Abscheidung Strukturschicht(Badtemperatur 44 bis 46°C):		
Aktivierung (30 A/dm ²)	TR	1,0 min
	TP	0,5 min
Abscheidung (75 A/dm ²)	TR	3,0 min
	TP	10,0 min
Abscheidung (80 A/dm ²)	TW	3,0 min
	TR	1,0 min
	TP	10,0 min
Abscheidung (90 A/dm ²)	TW	3,0 min
	TR	1,0 min
	TP	10,0 min

Abscheidung Funktionsschicht (Badtemperatur 55 bis 57°C)		
Aktivierung (30 A/dm ²)	TW	3,0 min
	TR	1,0 min
	TP	0,5 min
Abscheidung (50 A/dm ²)	TR	2,0 min
	TP	10,0 min

[0031] Die erhaltene Strukturchromschicht weist eine Rauigkeit Rz von 35 bis 40 µm und eine Spitzenzahl von 75-100/cm bei einer äußerst gleichmäßigen Verteilung von sehr gut ausgebildeten kalottenförmigen Erhebungen auf.

[0032] Fig. 1 zeigt die REM-Aufnahme der Oberfläche des beispielhaft mit dem erfindungsgemäßen Chrombad und gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren strukturverchromten Walzzylinders bei einer Vergrößerung von 30:1. Es ist deutlich die dichte und gleichmäßige Verteilung von kalottenförmigen Erhebungen zu erkennen.

[0033] Fig. 2 zeigt einen Ausschnitt aus diesem Bereich bei einer Vergrößerung von 400:1, bei der die Topographie der Struktur verdeutlicht wird.

[0034] Fig. 3 zeigt die REM-Aufnahme eines Querschliffes durch die Schicht bei einer Vergrößerung von 400:1.

Patentansprüche

1. Galvanisches Bad, das in wässriger Lösung mindestens eine Chrom(VI)-ionen liefernde Verbindung enthält und

- a) Chrom(VI)-ionen in einer Menge, die 100 bis 600 g/l Chromsäureanhydrid entspricht,
- b) Sulfationen in Form von Schwefelsäure und/oder eines löslichen Salzes davon in einem molaren Konzentrationsverhältnis von Chrom(VI)-ionen zu Sulfationen (SO₄²⁻) von 90:1 bis 120:1, und
- c) 2-Hydroxyethanesulfonationen in einer Menge, die 0,01 bis 3,0 g/l des Natriumsalzes entspricht,

umfaßt.

2. Galvanisches Bad gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Bad Chrom(VI)-ionen in einer Menge umfaßt, die 200 bis 250 g/l Chromsäureanhydrid entspricht.

3. Galvanisches Bad gemäß Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Chrom(VI)-ionen liefernde Verbindung ausgewählt ist aus Chromsäureanhydrid und/oder Alkalidichromat (en).

4. Galvanisches Bad gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß das molare Konzentrationsverhältnis von Chrom(VI)-ionen zu Sulfationen 100:1 bis 105:1 beträgt.

5. Galvanisches Bad gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß es Sulfationen in Form von Schwefelsäure, Natrium-, Kalium-, Lithium-, Ammonium-, Magnesium-, Strontium-, Aluminium- und/oder Kaliumaluminiumsulfat umfaßt.
6. Galvanisches Bad gemäß Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß, es Sulfationen in Form von Strontiumsulfat umfaßt.
7. Galvanisches Bad gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Bad 0,07 bis 1,5 g/l 2-Hydroxyethansulfonat, berechnet als Natriumsalz, enthält.
8. Verfahren zur Chrombeschichtung,
dadurch gekennzeichnet,
daß aus einem galvanischen Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 7 Chrom auf einen als Kathode geschalteten Gegenstand abgeschieden wird.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, umfassend die folgenden Schritte:
 - a) Abscheidung einer Grundchromschicht bei einer Temperatur von $\geq 50^{\circ}\text{C}$,
 - b) Abscheidung einer Strukturchromschicht bei einer Temperatur von $\leq 50^{\circ}\text{C}$, und
 - c) Abscheidung einer Funktionschromschicht bei einer Temperatur von $\geq 50^{\circ}\text{C}$.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß unabhängig voneinander
Schritt a) bei einer Temperatur im Bereich zwischen 51 und 61 °C,
Schritt b) bei einer Temperatur im Bereich zwischen 40 und 50°C, und
Schritt c) bei einer Temperatur im Bereich zwischen 51 und 61°C durchgeführt wird.
11. Verfahren gemäß Anspruch 9 oder 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß unabhängig voneinander
die Abscheidung der Grundchromschicht in Schritt a) bei einer Stromdichte von bis zu 50 A/dm²,
die Abscheidung der Strukturchromschicht in Schritt b) bei einer Stromdichte von 75 bis 90 A/dm², und
die Abscheidung der Funktionschromschicht in Schritt c) bei einer Stromdichte von bis zu 50 A/dm² durchgeführt wird.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Anstieg und/oder Abstieg der Stromdichte in den Schritten a), b) und/oder c) vom Start- auf den Endwert bzw. umgekehrt jeweils linear durchgeführt wird.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Anstieg und/oder Abstieg der Stromdichte in den Schritten a), b) und/oder c) vom Start- auf den Endwert bzw. umgekehrt jeweils in Schritten durchgeführt wird.
14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß man unabhängig voneinander vor einem oder mehreren der Schritte a), b) und c) eine Aktivierung bei einer Stromdichte von bis zu 30 A/dm² und positiver Polarisierung des Gegenstands durchführt.
15. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 9 bis 14 zur Erzeugung einer Chromschicht auf einem Bauteil.
16. Verwendung gemäß Anspruch 15,

dadurch gekennzeichnet,

daß eine strukturierte Hartchromschicht auf in gleitendem Kontakt miteinander stehenden Maschinenbauteilen, insbesondere Kolben, Zylindern, Laubbuchsen und Achslagern, auf Walzen der graphischen Industrie, insbesondere Farbwalzen und Feuchtreibzylindern, oder auf Werkzeugen erzeugt wird.

17. Verwendung nach Anspruch 15,

dadurch gekennzeichnet,

daß eine strukturierte Hartchromschicht auf bogenführenden Zylindern oder Trommeln in der graphischen Industrie erzeugt wird.

Claims

1. Galvanic bath which contains in aqueous solution at least one compound providing chromium (VI) ions and comprises

- a) Chromium (VI) ions in an amount which corresponds to 100 to 600 g/l chromic acid anhydride
- b) Sulphate ions in the form of sulphuric acid and/or a soluble salt thereof in a molar concentration ratio of chromium (VI) ions to sulphate ions (SO_4^{2-}) of 90:1 to 120:1, and
- c) 2-hydroxyethane sulphonate ions in an amount which corresponds to 0.01 to 3.0 g/l of the sodium salt.

2. Galvanic bath according to claim 1 **characterised in that** the bath comprises chromium (VI) ions in an amount which corresponds to 200 to 250 g/l chromic acid anhydride.

3. Galvanic bath according to claim 1 or 2 **characterised in that** the compound providing chromium (VI) ions is selected from chromic acid anhydride and/or alkali dichromates.

4. Galvanic bath according to one of claims 1 to 3 **characterised in that** the molar concentration ratio of chromium (VI) ions to sulphate ions amounts to 100:1 to 105:1.

5. Galvanic bath according to one of claims 1 to 4 **characterised in that** it comprises sulphate ions in the form of sulphuric acid, sodium, potassium, lithium, ammonium, magnesium, strontium, aluminium and/or potassium aluminium sulphate.

6. Galvanic bath according to claim 5 **characterised in that** it comprises sulphate ions in the form of strontium sulphate.

7. Galvanic bath according to one of claims 1 to 6 **characterised in that** the bath contains 0.07 to 1.5 g/l 2-hydroxyethane sulphonate, calculated as sodium salt.

8. Process for chromium coating **characterised in that** chromium is precipitated from a galvanic bath according to one of claims 1 to 7 on to an article connected as cathode.

9. Process according to claim 8 comprising the following steps:

- a) Precipitation of a base chromium layer at a temperature of $\geq 50^\circ\text{C}$,
- b) precipitation of a structured chromium layer at a temperature of $\leq 50^\circ\text{C}$, and
- c) precipitation of a functional chromium layer at a temperature of $\geq 50^\circ\text{C}$.

10. Process according to claim 9 **characterised in that** independently of one another step a) is carried out at a temperature in the range between 51 and 61°C , step b) at a temperature in the range between 40 and 50°C , and step c) at a temperature in the range between 51 and 61°C .

11. Process according to claim 9 or 10 **characterised in that** independently of one another the deposition of the basic chromium layer in step a) is carried out at a current density of up to 50A/dm^2 , the deposition of the structured chromium layer in step b) at a current density of 70 to 90A/dm^2 , and the deposition of the functional chromium layer in step c) at a current density of up to 50A/dm^2 .

12. Process according to one of claims 9 to 11 **characterised in that** the rise and/or fall of the current density in the steps a), b), and/or c) from the starting to the finishing value or *vice versa* is carried out linearly in each case.
13. Process according to one of claims 9 to 11 **characterised in that** the rise and/or fall of the current density in the steps a), b), and/or c) from the starting to the finishing value or *vice versa* is carried out stepwise in each case.
14. Process according to one of claims 9 to 13 **characterised in that** independently of one another before one or more of the steps a), b) and c) an activation is carried out at a current density of up to 30 A/dm² and positive polarisation of the article.
15. Use of the process according to one of claims 9 to 14 to generate a chromium layer on a component.
16. Use according to claim 15 **characterised in that** a structured hard chromium layer is generated on machine components in sliding contact with one another, particularly pistons, cylinders, running bearings and axle bearings on rollers in the graphic industry, particularly inking rollers and damping distributor cylinders, or on tools.
17. Use according to claim 15 **characterised in that** a structured hard chromium layer is generated on sheet guiding cylinders or drums in the graphic industry.

Revendications

1. Bain galvanique, qui contient en solution aqueuse au moins un composé fournissant des ions chrome(VI) et comporte :
 - a) des ions chrome(VI) dans une quantité qui correspond à 100 à 600 g/l d'anhydride chromique,
 - b) des ions sulfate sous forme d'acide sulfurique et/ou d'un sel soluble de celui-ci en un rapport de concentration molaire des ions chrome (VI) aux ions sulfate (SO₄²⁻) de 90:1 à 120:1, et
 - c) des ions 2-hydroxyéthanesulfonate en une quantité qui correspond à 0,01 à 3,0 g/l du sel de sodium.
2. Bain galvanique selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le bain comporte des ions chrome(VI) en une quantité qui correspond à 200 à 250 g/l d'anhydride chromique.
3. Bain galvanique selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le composé fournissant des ions chrome(VI) est sélectionné à partir d'anhydride chromique et/ou de dichromate(s) alcalin(s).
4. Bain galvanique selon une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le rapport de concentration molaire des ions chrome (VI) aux ions sulfate vaut de 100:1 à 105:1.
5. Bain galvanique selon une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'il** comporte des ions sulfate sous forme d'acide sulfurique, de sulfate de sodium, de potassium, de lithium, d'ammonium, de magnésium, de strontium, d'aluminium et/ou de potassium aluminium.
6. Bain galvanique selon la revendication 5, **caractérisé en ce qu'il** comporte des ions sulfate sous forme de sulfate de strontium.
7. Bain galvanique selon une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le bain contient de 0,07 à 1,5 g/l de 2-hydroxyéthanesulfonate, calculé comme sel de sodium.
8. Procédé pour le revêtement par du chrome, **caractérisé en ce que** du chrome est déposé sur un objet monté comme cathode à partir d'un bain galvanique selon une des revendications 1 à 7.
9. Procédé selon la revendication 8, comportant les étapes suivantes :

EP 1 097 261 B1

- a) dépôt d'une couche de chrome de base à une température $\geq 50^{\circ}\text{C}$,
- b) dépôt d'une couche de chrome de structure à une température $\leq 50^{\circ}\text{C}$, et
- c) dépôt d'une couche de chrome de fonction à une température $\geq 50^{\circ}\text{C}$.

- 5 **10.** Procédé selon la revendication 9,
 caractérisé en ce que, indépendamment l'une de l'autre, l'étape a) est effectuée à une température dans la plage entre 51 et 61°C , l'étape b) à une température dans la plage entre 40 et 50°C , et l'étape c) à une température dans la plage entre 51 et 61°C .
- 10 **11.** Procédé selon la revendication 9 ou 10,
 caractérisé en ce que, indépendamment l'un de l'autre, le dépôt de la couche de chrome de base dans l'étape a) est effectué pour une densité de courant de jusqu'à 50 A/dm^2 , le dépôt de la couche de chrome de structure dans l'étape b) pour une densité de courant de 75 à 90 A/dm^2 , et le dépôt de la couche de chrome de fonction dans l'étape c) pour une densité de courant de jusqu'à 50 A/dm^2 .
- 15 **12.** Procédé selon une des revendications 9 à 11,
 caractérisé en ce que l'augmentation et/ou la diminution de la densité de courant dans les étapes a), b) et/ou c) sont effectuées à chaque fois de façon linéaire de la valeur initiale à la valeur finale, ou inversement.
- 20 **13.** Procédé selon une des revendications 9 à 11,
 caractérisé en ce que l'augmentation et/ou la diminution de l'intensité de courant dans les étapes a), b) et/ou c) sont effectuées à chaque fois pas à pas de la valeur initiale à la valeur finale, ou inversement.
- 25 **14.** Procédé selon une des revendications 9 à 13,
 caractérisé en ce que l'on effectue, indépendamment l'une de l'autre, avant une ou plusieurs des étapes a), b) et c), une activation pour une densité de courant de jusqu'à 30 A/dm^2 et une polarisation positive de l'objet.
- 15.** Utilisation du procédé selon une des revendications 9 à 14 pour engendrer une couche de chrome sur une pièce.
- 30 **16.** Utilisation selon la revendication 15,
 caractérisée en ce qu'une couche structurée de chrome dur est engendrée sur des pièces de machine se trouvant l'une l'autre en contact glissant, en particulier des pistons, cylindres, boîtes de glissement, et paliers d'axe, sur des rouleaux de l'industrie graphique, en particulier des rouleaux d'encrage et des cylindres de mouillage, ou sur des outils.
- 35 **17.** Utilisation selon la revendication 15,
 caractérisée en ce qu'une couche structurée de chrome dur est engendrée sur des cylindres ou tambours guidant des feuilles dans l'industrie graphique.

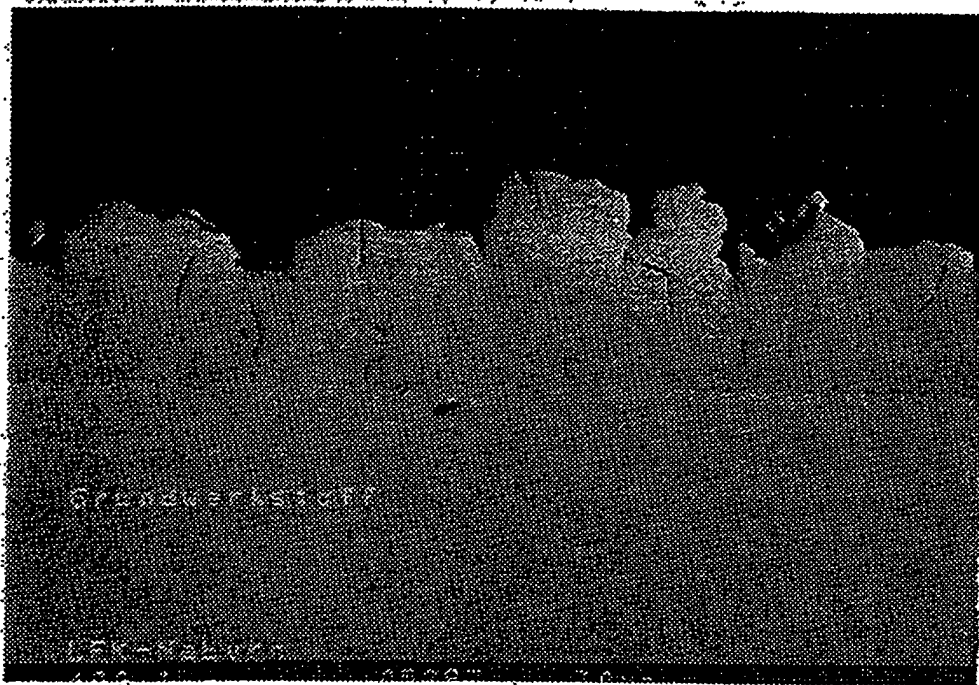


Fig. 3/3

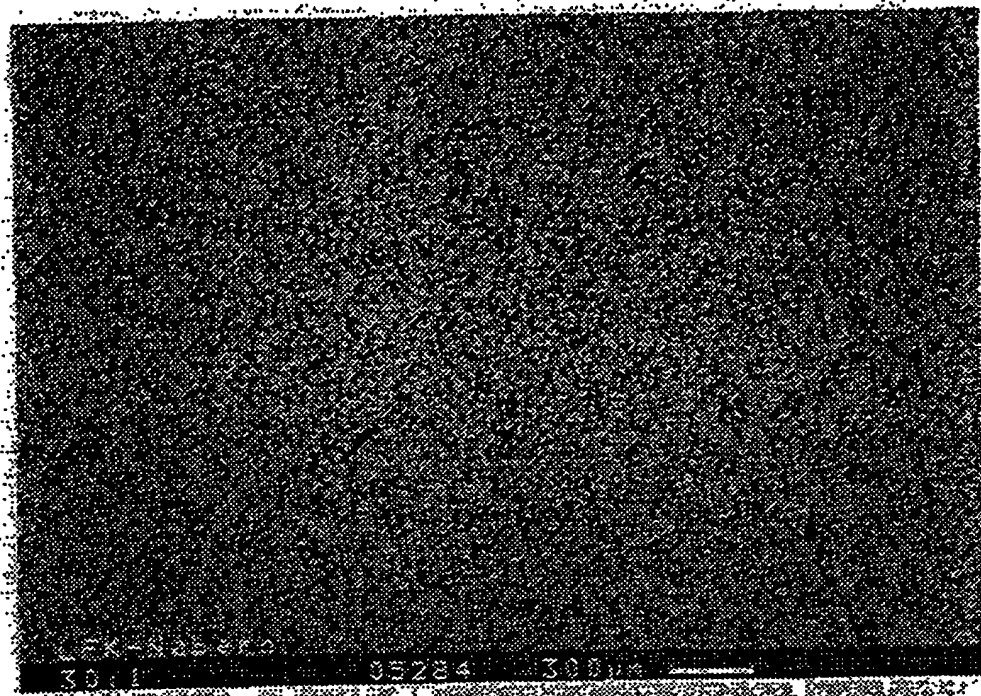


Fig. 1/3

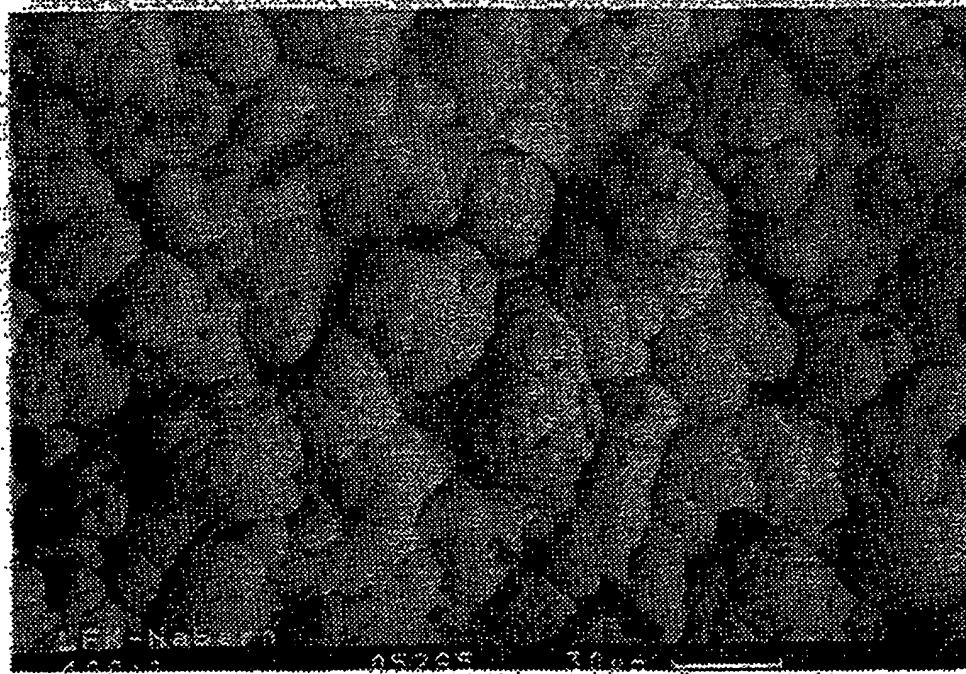


Fig. 2/3