

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 565 596 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
09.08.2006 Patentblatt 2006/32

(51) Int Cl.:
C25D 3/04 (2006.01) **C25D 11/38** (2006.01)
C25D 3/10 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **03773629.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2003/010425

(22) Anmeldetag: **18.09.2003**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2004/050960 (17.06.2004 Gazette 2004/25)

(54) **HERSTELLUNG STRUKTURIERTER HARTCHROMSCHICHTEN**

PRODUCTION OF STRUCTURED HARD CHROME LAYERS

PRODUCTION DE COUCHES EN CHROME DUR STRUCTUREES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT PT

(30) Priorität: **29.11.2002 DE 10255853**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.08.2005 Patentblatt 2005/34

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

(72) Erfinder:
• **LINDE, Rudolf**
53639 Königswinter (DE)
• **DÜRDOTH, Stefan**
51399 Burscheid (DE)

(74) Vertreter: **Geyer, Fehners & Partner**
Patentanwälte
Perhamerstraße 31
80687 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 205 582 **DE-A- 4 432 512**
US-A- 5 196 108

- **DATABASE CA[Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; HERBANSKY L ET AL.: "Electrodeposition of an antiabrasive layer on steel parts" Database accession no. 102: 35412 XP002189917 -& CS 214 553 B (HERBANSKY LADISLAV;KUBIK CTIRAD) 28. Februar 1984 (1984-02-28)**

EP 1 565 596 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 bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Hartchromschicht auf einem Werkstück, dadurch erhältliche strukturierte Hartchromschichten und einen Elektrolyt zur Durchführung des Verfahrens.

[0002] Elektrochemisch bzw. galvanisch abgeschiedene Chromschichten gelten seit vielen Jahren als Stand der Technik bei funktionellen und dekorativen Einsatzgebieten und Anwendungen zur Beschichtung von elektrisch leitenden und nicht leitenden Werkstücken.

[0003] Der Einsatz strukturierter elektrochemisch erzeugter Hartchromschichten hat in den vergangenen Jahren und gerade in letzter Zeit zunehmend an Bedeutung gewonnen. Vor allem der Einsatz funktioneller Strukturen zeigt einen starken Aufwärtstrend. Typische Anwendungen finden sich bei der Beschichtung von Druckwalzen zu deren besserer Benetzung mit Farbe, bei Walzen zum Prägen von Blechen, zur Verbesserung des Tiefziehprozesses für die Autoindustrie und auch beim Lagern zum Schutz vor Verschleiß und der Verminderung von Reibung.

[0004] Die nach dem Stand der Technik eingesetzten strukturierten Schichten weisen jedoch alle einen ausgeprägten kugeligen Schichtaufbau auf. Die Größe der Kugelformen schwankt zwischen weniger als 1 µm und mehreren µm. Der Bedeckungsgrad bzw. die Dichte des sphärischen Schichtaufbaus ist je nach Verfahren mehr oder weniger variierbar.

[0005] So werden strukturierte Chromschichten nach DE 33 077 48 A1, DE 42 11 881 A1 und DE 43 34 122 A1 durch Variation der elektrischen Gleichströme erzeugt, wobei der Aufbau der Strukturen durch Variation von Stromrampen- und Stromimpulshöhen beeinflusst werden.

[0006] Nach DE 44 32 512 A1 werden ebenfalls sphärische Strukturen erzeugt. Hier werden deren Wachstum jedoch über die Zugabe von Salzen der Elemente Selen oder Tellur zum Verchromungselektrolyten ermöglicht.

[0007] Nach DE 19828545 C1 hat die Zugabe von 2-Hydroxyethansulfonationen zum Elektrolyten in Kombination mit dessen Temperaturvariation und der Variation des angelegten elektrischen Gleichstroms ebenfalls kugelige Strukturen zur Folge.

[0008] Alle diese aufgeführten strukturierten Chrombeschichtungen besitzen jedoch die gleiche, mehr oder weniger stark ausgeprägte kugelige Charakteristik, die nicht für alle Anwendungen geeignet ist. Die Schichten sind zum Teil ungleichmäßig ausgebildet und der Prozeß zu deren Abscheidung unterliegt einigen nicht sicher zu kontrollierenden Mechanismen.

[0009] Aus der WO 02/38835 A1 ist ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Werkstoffen bekannt, wobei eine Chromlegierung aus einem Elektrolyten abgeschieden wird, der wenigstens Chromsäure, Schwefelsäure, ein Isopolyanionen ausbildendes Metall, eine kurzkettige aliphatische Sulfonsäure, deren Salz und/

oder deren Halogenderivat und Fluoride enthält. Die Ausbildung einer strukturierten Hartchromschicht wird in diesem Stand der Technik nicht erwähnt.

[0010] Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Hartchromschicht bereitzustellen, das nicht die Nachteile des Standes der Technik aufweist.

[0011] Erfindungsgemäß wird dies durch ein Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Hartchromschicht erreicht, wobei Chrom aus einem Elektrolyt auf einem Werkstück abgeschieden wird, der enthält:

(a) Cr(VI)-Verbindung in einer Menge, die 50 g/l bis 600 g/l Chromsäureanhydrid entsprechen;

(b) 0,5 g/l bis 10 g/l Schwefelsäure;

(c) 1 g/l bis 20 g/l aliphatische Sulfonsäure mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und

(d) 10 g/l bis 200 g/l mindestens einer einen dichten Kathodenfilm ausbildende Verbindung ausgewählt unter Ammonium-, Alkali- und Erdalkalimolybdat, Ammonium-, Alkali- und Erdalkalivanadat und Ammonium-, Alkali- und Erdalkalizirkonat,

wobei mit einer Kathodischen Stromausbeute von 12% oder weicher gearbeitet wird.

[0012] Das erfindungsgemäße Verfahren ist bestens geeignet, um zur Herstellung strukturierter Hartchromschichten angewandt zu werden.

[0013] Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird durch eine gezielte Beeinflussung des sich bei der elektrochemischen Abscheidung von Metallen bildenden Kathodenfilms eine strukturierte Hartchromschicht erhalten, wobei die Schicht näpfchenförmig und/oder labyrinthartig und/oder säulenförmig ausgebildet ist.

[0014] Löst man Salze in Wasser, so dissoziieren sie in Kationen und Anionen. Diese dissoziierten Ionen umgeben sich gleichzeitig mit einer Hydrathülle, d.h. es lagern sich Wassermoleküle (als Dipole) um die Kationen bzw. Anionen an. Während der Hydratation wird die Ladungszahl der Ionen nicht verändert. Beginnt nun ein hydratisiertes Metallion unter Stromeinfluß zu wandern, so gerät es in der Nähe der Kathode in einen Grenzbereich zwischen Elektrolyt und Kathode.

[0015] Dieser sogenannte Kathodenfilm befindet sich unmittelbar auf der Oberfläche des zu beschichtenden Werkstücks, da das Werkstück elektrisch negativ geschaltet ist. In dieser Phasengrenze werden die im Elektrolyten anwesenden Metallionen durch Aufnahme von Elektronen, die von der Kathode vom elektrischen Strom angeboten werden, zunächst ausgerichtet. Unmittelbar auf der Werkstückoberfläche unter der Diffusionszone befindet sich eine elektrochemische Doppelschicht, auch "Helmholtzsche Doppelschicht" genannt. Sie ist eine Bezeichnung für die etwa einige Atom- oder Molekülschichten dicke elektrisch geladene Zone an der Grenzfläche

Elektrolyt/Elektrode. Ihre Bildung ist von Ionen, Elektronen oder gerichteten Dipolmolekülen abhängig. Sie ist auf der einen Seite positiv, auf der anderen Seite negativ aufgeladen und verhält sich so wie ein Plattenkondensator mit extrem niedrigem Plattenabstand. Das so entstandene Metallatom befindet sich nun auf der Werkstückoberfläche. Sein Zustand ist aber noch nicht mit dem eines Atoms im Metallinneren vergleichbar. Erst wenn eine sogenannte Wachstumsstelle vorhanden ist, ordnen sich die entstandenen Atome in das vorhandene Metallgitter ein.

[0016] Üblicherweise werden die Abscheidebedingungen der Elektrolyte, wie chemische Zusammensetzung, Temperatur, Hydrodynamik und elektrischer Strom, so gewählt, daß eine gleichmäßige Bedeckung des Grundwerkstoffs mit dem abzuscheidenden Metall erfolgt. Dies bedeutet, daß der Kathodenfilm durch diese Maßnahme so beeinflusst wird, daß seine Durchlässigkeit für die anwesenden Ionen so gleichmäßig wie möglich ist.

[0017] Das Element Chrom liegt in wäßriger Lösung, im Vergleich zu den meisten elektrochemisch abscheidbaren Elementen, als negativ geladenes Komplexion hauptsächlich als Hydrogendichromat in stark saurer Lösung vor.

[0018] Das Chrom besitzt in diesem Komplex die Oxidationsstufe 6. Daneben sind in Elektrolyten auch geringere Mengen an Chrom (III)-Verbindungen enthalten.

[0019] Elektrolysiert man eine solche wäßrige Lösung, so bildet sich auf der Kathode ein fester Film, der eine Chromabscheidung verhindert. Es entsteht lediglich Wasserstoff, der wegen seines kleinen Radius durch den festen Kathodenfilm hindurchtreten kann, nicht aber die großen Hydrogendichromationen. Erst durch den Zusatz von Fremdanionen, z.B. Sulfat und Chlorid, wird der Kathodenfilm für Chromionen durchlässig und es kommt über verschiedene Oxidationsstufen zur Abscheidung des Chroms (siehe "Chemie für die Galvanotechnik" Leutze Verlag, 2. Auflage, 1993).

[0020] Durch die Zugabe mindestens einer einen dichten Kathodenfilm ausbildenden Verbindungen zum Elektrolyt wird die Bildung des Kathodenfilms so gesteuert, daß dieser durchlässig für Chromionen wird, so daß sich zunächst eine sehr dichte Sperrschicht bildet, welche dann je nach angelegter elektrischer Beschichtungsstromdichte durchschlägt und den Metallaufbau unterschiedlicher Stärke bzw. Schichtdicke entstehen läßt. Auf diese Weise werden strukturierte Chromschichten, die nöpfchenförmig und/oder labyrinthartig und/oder säulenförmig ausgebildet sind, erhalten.

[0021] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Chromschicht weist eine hohe Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit, hervorragende Gleiteigenschaften und Freßbeständigkeit sowie auch ein ästhetisch günstiges Aussehen auf, das kaum von einer anderen Beschichtung erreicht wird. Durch die nöpfchenförmig und/oder labyrinthartig und/oder säulenförmig strukturierte Hartchromschicht kann sie für viele funktionelle oder auch dekorative Anwendungen eingesetzt

werden. So ist beispielsweise durch die spezielle Struktur der Schicht ein besseres Aufnahmevermögen von Flüssigkeiten gewährleistet. Ferner kann der Aufbau eines Gaspolsters ermöglicht sowie eine verbesserte Verankerungsmöglichkeit für dort einzulagernde Stoffe, z.B. Kunststoffe, Farbstoffe, Metalle, Keramiken, elektronische Bauelemente, körpereigenes Gewebe als Implantateschichtung, erreicht werden. Des weiteren ermöglicht diese spezielle Struktur durch ihre Oberflächentopographie gezielte optische Effekte, z.B. hohes Adsorptionsvermögen für Licht- und Wärmestrahlung beim Einsatz von Solarkollektoren und auch dekorative Anwendungen im Designbereich.

[0022] Unter dem Ausdruck "Elektrolyt" im Sinne der vorliegenden Erfindung werden wäßrige Lösungen verstanden, deren elektrische Leitfähigkeit durch elektrolytisch Dissoziation in Ionen zustande kommt. Demzufolge weist der Elektrolyt neben den Komponenten (a) bis (d) und gegebenenfalls weiter vorliegende Zusatzstoffe als Rest Wasser auf.

[0023] Die vorstehend angegebenen Mengen der Komponenten (a) bis (d) beziehen sich auf den Elektrolyt.

[0024] Als Komponente (a) wird vorzugsweise CrO_3 eingesetzt, das sich für die elektrolytische Abscheidung von Chrom als besonders günstig erwiesen hat.

[0025] Eine als Komponente (c) vorzugsweise eingesetzte aliphatische Sulfonsäure ist Methansulfonsäure. Diese hat sich als besonders günstig für die Ausbildung der strukturierten Hartchromschichten mit vorstehenden Eigenschaften erweisen.

[0026] Als Alkaliionen für die Komponente (d) können Li^+ , Na^+ und K^+ eingesetzt werden. Beispiele für Erdalkaliionen sind Mg^{2+} und Ca^{2+} . In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Komponente (d) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, das sich als besonders günstig für die Ausbildung der strukturierten Hartchromschicht mit vorstehenden Eigenschaften herausgestellt hat.

[0027] Der vorstehend näher bezeichnete Elektrolyt ist in einer besonders bevorzugten Ausführungsform im wesentlichen frei von Fluoriden. Dabei werden als Fluoride sowohl einfache als komplexe Fluoride verstanden. Liegen im Elektrolyten Fluoride vor, so wird die Ausbildung der strukturierten Hartchromschicht gestört. Der Ausdruck "im wesentlichen keine Fluoride" bedeutet demzufolge, daß soviel Fluorid im Elektrolyten tolerabel ist, daß die Ausbildung der strukturierten Hartchromschicht nicht beeinflusst wird. Die Menge der Fluoride, die tolerabel sind, können vom Fachmann leicht ermittelt werden. Als günstig hat es sich erwiesen, wenn nicht mehr als 0,1 g/l im Elektrolyt vorliegt.

[0028] Der Elektrolyt kann weiterhin übliche Katalysatoren, die die Chromabscheidung unterstützen, wie SO_4^{2-} und/oder Cl^- enthalten. Diese können in üblichen Mengen im Elektrolyt vorliegen.

[0029] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden strukturierte Hartchromschichten, wie sie vorstehend näher beschrieben wurden, auf Werkstücken ausgebildet. Unter dem Ausdruck "Werkstück" werden dabei

Gegenstände jeglicher Art verstanden, die mit einer strukturierten Chromschicht ausgestattet werden sollen. Dabei kann es sich um metallische oder nicht metallische Gegenstände handeln. Soll auf einen nicht metallischen Gegenstand eine strukturierte Hartchromschicht ausgebildet werden, so wird dieser zunächst durch Aufbringen eines dünnen Metallfilms elektrisch leitend gemacht.

[0030] Zur Ausbildung der strukturierten Hartchromschicht auf dem Werkstück wird dieses kathodisch geschaltet und in den Elektrolyten eingetaucht. An das Werkstück wird ein Gleichstrom, beispielsweise ein pulsierender Gleichstrom mit einer Frequenz bis 1000 Hz, angelegt. Die Temperatur für die Abscheidung des Chroms kann 45°C bis 95°C, insbesondere etwa 55°C betragen. Die Zeitdauer der Abscheidung wird in Abhängigkeit von der gewünschten Dicke der strukturierten Hartchromschicht gewählt, wobei die Schicht um so dicker wird, je länger die Abscheidung erfolgt.

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird mit einer Stromdichte von 20 A/dm² bis 200 A/dm² gearbeitet. Dadurch werden besonders günstige Strukturen der Hartchromschicht erhalten. Je höher die Stromdichte gewählt wird, desto dichter werden die hervorstehenden Bereiche der strukturierten Hartchromschicht.

[0032] Die kathodische Stromausbeute bei der Herstellung der strukturierten Hartchromschicht gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt bei 12% oder weniger. Ist die Stromausbeute höher, wird die gewünschte Strukturierung der Hartchromschicht nicht erhalten.

[0033] Auf das Werkstück können mehrere Schichten aufgebracht werden, wobei sich die vorstehend erwähnten strukturierten Hartchromschichten und Schichten, die aus herkömmlichen Elektrolyten gebildet werden, wechselweise aufeinander abgeschieden werden können. Beispielsweise kann auf ein Werkstück zunächst die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche strukturierte Hartchromschicht und darauf eine Schicht ausgewählt unter einer herkömmlichen Chromschicht, Schwarzschrömschicht, Kupfer-, Nickel- oder Zinnschicht aufgebracht werden. Ferner kann zunächst auf dem Werkstück eine herkömmliche Chrom-, Kupfer- und/oder Nickelschicht aufgebracht werden und darauf die vorstehend näher beschriebene Hartchromschicht abgeschieden werden.

[0034] Direkt auf die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Hartchromschicht können weitere, nicht chromhaltige Beschichtungen aufgebracht werden, wie Kupfer, Nickel, Zinn, Zink, Keramik, Kunststoff, Festschmiermittel, Farbstoffe.

[0035] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner eine strukturierte Hartchromschicht, wie sie nach dem vorstehend näher beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist.

[0036] Die strukturierten Hartchromschicht ist - im Gegensatz zu den Hartchromschichten aus dem Stand der Technik, die einen ausgeprägten kugeligen Schichtaufbau aufweisen - nöpfchenförmig und/oder labyrinthartig

und/oder säulenförmig ausgebildet. Die erfindungsgemäße strukturierte Hartchromschicht weist die im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren geschilderten Vorteile auf.

[0037] Die erfindungsgemäße strukturierte Hartchromschicht kann zur Beschichtung einer Vielzahl von Werkstücken eingesetzt werden, beispielsweise Kolbenringe, Zylinder, Kolben, Bolzen, Nockenwellen, Dichtungen, Verbundmaterialien, Ventile, Lager zum Schutz vor Verschleiß und zur Verminderung der Reibung, Druckzylinder zur besseren Benetzung mit Farben, Prägewalzen für bessere Tiefziehprozesse für die Automobilindustrie, in der Solartechnik, für dekorative Anwendungen, in der Medizintechnik, der Mikroelektronik und der Mikroelektronik.

[0038] Die vorliegende Erfindung wird in den nachfolgenden Beispielen unter Bezugnahme auf die Figuren näher erläutert, ohne sie jedoch darauf einzuschränken.

[0039] Die Figuren 1 bis 8 zeigen Fotografien gemäß den Hartchromschichten aus den Beispielen 1 bis 8.

Beispiel 1:

[0040] Ein herkömmlicher Chromelektrolyt folgender Grundzusammensetzung wurde hergestellt

Chromsäureanhydrid	CrO ₃	250 g/l
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	2.5 g/l

[0041] Ein Warenteil wird nach üblicher Vorbehaltung in den Elektrolyten eingebracht und bei 55°C mit 40 A/dm² für 30 min. beschichtet.

[0042] Das unter diesen Bedingungen beschichtete Warenteil weist nach der Behandlung eine herkömmliche glänzende gleichmäßig ausgebildete Chromschicht auf, vgl. Fig. 1.

Beispiel 2:

[0043] Dem Elektrolyten nach Beispiel 1 werden zusätzlich Ammoniummolybdat (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4 H₂O 100 g/l und Methansulfonsäure 4 g/l zugesetzt. Ein Warenteil wird nach den unter Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen beschichtet. Das so beschriebene Warenteil weist nach der Behandlung eine strukturierte Chromschicht auf. Diese Chromschicht weist auf den hervorstehenden Oberflächenbereichen (Traganteil) ein glänzendes Aussehen auf und in den Vertiefungen der Struktur ist braunfarbener Kathodenfilm bzw. Sperrschicht erhalten (Fig. 2).

Beispiel 3:

[0044] Ein Warenteil wird nach den Bedingungen aus Beispiel 2 beschichtet. Es wird jedoch statt mit einer Beschichtungsstromdichte von 40 A/dm² mit 20 A/dm² gearbeitet.

[0045] Das so beschichtete Warenteil weist nach der Behandlung eine strukturierte Chromschicht auf. Der Anteil der hervorstehenden, glänzenden Oberflächenbereiche (Traganteil) ist geringer und der Anteil der tiefen Bereiche ist größer im Vergleich zu der Strukturschicht aus Beispiel 2 (Fig. 3).

Beispiel 4:

[0046] Ein Warenteil wird nach den Bedingungen aus Beispiel 2 beschichtet. Es wird jedoch statt mit einer Beschichtungsstromdichte von 40 A/dm² mit 60 A/dm² gearbeitet.

[0047] Das so beschichtete Warenteil weist nach der Behandlung eine strukturierte Chromschicht auf. Der Anteil der hervorstehenden, glänzenden Oberflächenbereiche (Traganteil) ist größer und der Anteil der tiefen Bereiche ist geringer im Vergleich zu der Strukturschicht aus Beispiel 2 (Fig. 4).

Beispiel 5:

[0048] Ein Warenteil wird nach den Bedingungen aus Beispiel 2 beschichtet. Das so beschichtete Warenteil weist nach der Behandlung eine strukturierte Chromschicht auf. In einer herkömmlichen Chromelektrolyten aus Beispiel 1 wird nun auf dieser strukturierten Chromschicht mit Chrom bei 55°C und 50 A/dm² für 120 min. weiterbeschichtet. Das so beschichtete Warenteil weist eine erhebliche Vergrößerung der Strukturhöhe auf im Vergleich zu Beispiel 2 (Fig. 5).

[0049] Diese gradierte Schicht besitzt auf der Oberfläche metallurgische Eigenschaften wie herkömmliches Chrom und ist zusätzlich strukturiert.

[0050] Der Vorteil dieses Schichtaufbaus ist darin begründet, daß die Profilhöhe der Strukturschicht in einem weiten Bereich variiert werden kann, was durch die ausschließliche Abscheidung nach den Beispielen 2-4 durch deren geringe Schichtwachstumsgeschwindigkeit begrenzt ist.

Beispiel 6:

[0051] Ein Warenteil wird nach den Bedingungen aus Beispiel 2 beschichtet. Das so beschichtete Warenteil weist nach der Behandlung eine strukturierte Chromschicht auf. In einem herkömmlichen Schwarzchromelektrolyten wird nun auf dieser strukturierten Chromschicht eine schwarze chromoxidhaltige Schicht abgeschieden.

[0052] Das so beschichtete Warenteil weist eine gleichmäßige, tiefschwarze Oberfläche mit sehr hohem Lichtbrechungsindex auf (Fig. 6).

Beispiel 7:

[0053] Ein Warenteil wird nach den Bedingungen aus Beispiel 2 beschichtet. Das so beschichtete Warenteil

weist nach der Behandlung eine strukturierte Chromschicht auf. In einem herkömmlichen Zinnelektrolyten wird nun auf dieser strukturierten Chromschicht eine Zinnschicht abgeschieden, in ausreichender Dicke, um die Vertiefungen der Strukturchromschicht mit Zinn aufzufüllen.

[0054] Das so beschichtete Warenteil besitzt eine Oberfläche welche bei hohem Verschleißwiderstand ebenfalls sehr gute Gleiteigenschaften besitzt (Fig. 7).

Beispiel 8:

[0055] Ein Warenteil wird nach den Bedingungen aus Beispiel 1 mit einer herkömmlichen Chromschicht beschichtet.

[0056] Anschließend wird mit den Bedingungen aus Beispiel 2 auf die Chromschicht aus Beispiel 1 eine strukturierte Chromschicht aufgebracht.

[0057] Die strukturierte Chromschicht stellt eine Einlaufschicht für die herkömmliche Chromschicht dar und führt je nach tribologischer Anwendung zu einer Verbesserung des Schichtsystems (Fig. 8).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Hartchromschicht, wobei Chrom aus einem Elektrolyt auf ein Werkstück abgeschieden wird, der enthält:

- (a) Cr(VI)-Verbindung in einer Menge, die 50 g/l bis 600 g/l Chromsäureanhydrid entsprechen;
- (b) 0,5 g/l bis 10 g/l Schwefelsäure;
- (c) 1 g/l bis 20 g/l aliphatische Sulfonsäure mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, und
- (d) 10 g/l bis 200 g/l mindestens einer einen dichten Kathodenfilm ausbildenden Verbindung ausgewählt unter Ammonium-, Alkali- und Erdalkalimolybdat, Ammonium-, Alkali- und Erdalkalivanadat und Ammonium-, Alkali- und Erdalkalizirkonat,

wobei mit einer kathodischen Stromausbeute von 12% oder weniger gearbeitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Cr(VI)-Verbindung CrO₃ ist.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die aliphatische Sulfonsäure Methansulfonsäure ist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die einen dichten Kathodenfilm ausbildende Verbindung (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4 H₂O ist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Elektrolyt im wesentlichen keine Fluo-

ride enthält.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei mit einer Stromdichte von 20 A/dm² bis 200 A/dm² gearbeitet wird:
7. Strukturierte Hartchromschicht, erhalten nach den Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.

Claims

1. Method for manufacturing a structured hard chrome layer whereby chromium is deposited on a workpiece from an electrolyte which contains:

- (a) Cr(VI) compound in a quantity corresponding to 50 g/l to 600 g/l chromic acid anhydride;
- (b) 0.5 g/l to 10 g/l sulphuric acid;
- (c) 1 g/l to 20 g/l aliphatic sulphononic acid with 1 to 6 carbon atoms, and
- (d) 10 g/l to 200 g/l of at least one of a compound forming a dense cathode film selected from ammonium, alkaline and earth-alkaline molybdate, ammonium, alkaline and earth-alkaline vanadate and ammonium, alkaline and earth-alkaline zirconate,

whereby work is carried out with a cathodic current efficiency of 12% or less.

2. Method according to claim 1, whereby the Cr(VI) compound is CrO₃.
3. Method according to one of the preceding claims, whereby the aliphatic sulphononic acid is methane sulphononic acid.
4. Method according to one of the preceding claims, whereby the compound forming a dense cathode film is (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O.
5. Method according to one of the preceding claims, whereby the electrolyte substantially contains no fluorides.
6. Method according to one of the preceding claims, whereby the work is carried out with a current density of 20 A/dm² to 200 A/dm².
7. Structured hard chrome layer obtained according to the method in line with one of claims 1 to 6.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une couche de chrome dur structurée, le chrome étant déposé sur une pièce

d'oeuvre à partir d'un électrolyte qui contient :

- (a) un composé Cr(VI) en une quantité correspondant à 50 g/l à 600 g/l d'anhydride chromique ;
- (b) 0,5 g/l à 10 g/l d'UN acide sulfurique ;
- (c) 1 g/l à 20 g/l d'acide sulfonique aliphatique ayant de 1 à 6 atomes de carbone et
- (d) 10 g/l à 200 g/l d'au moins un composé formant un film cathodique dense choisi parmi le molybdate d'ammonium, de métal alcalin et de métal alcalino-terreux, le vanadate d'ammonium, de métal alcalin et de métal alcalino-terreux et le zirconate d'ammonium, de métal alcalin et de métal alcalino-terreux,

où l'on travaille avec un rendement de courant cathodique de 12 % ou moins.

2. Procédé selon la revendication 1, où le composé Cr(VI) est CrO₃.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, où l'acide sulfonique aliphatique est l'acide méthanesulfonique.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, où le composé formant un film cathodique dense est (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4 H₂O.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, où l'électrolyte ne contient sensiblement pas de fluorures.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, où l'on travaille avec une densité de courant de 20 A/dm² à 200 A/dm².
7. Couche de chrome dur structurée, obtenue d'après les procédés selon l'une des revendications 1 à 6.

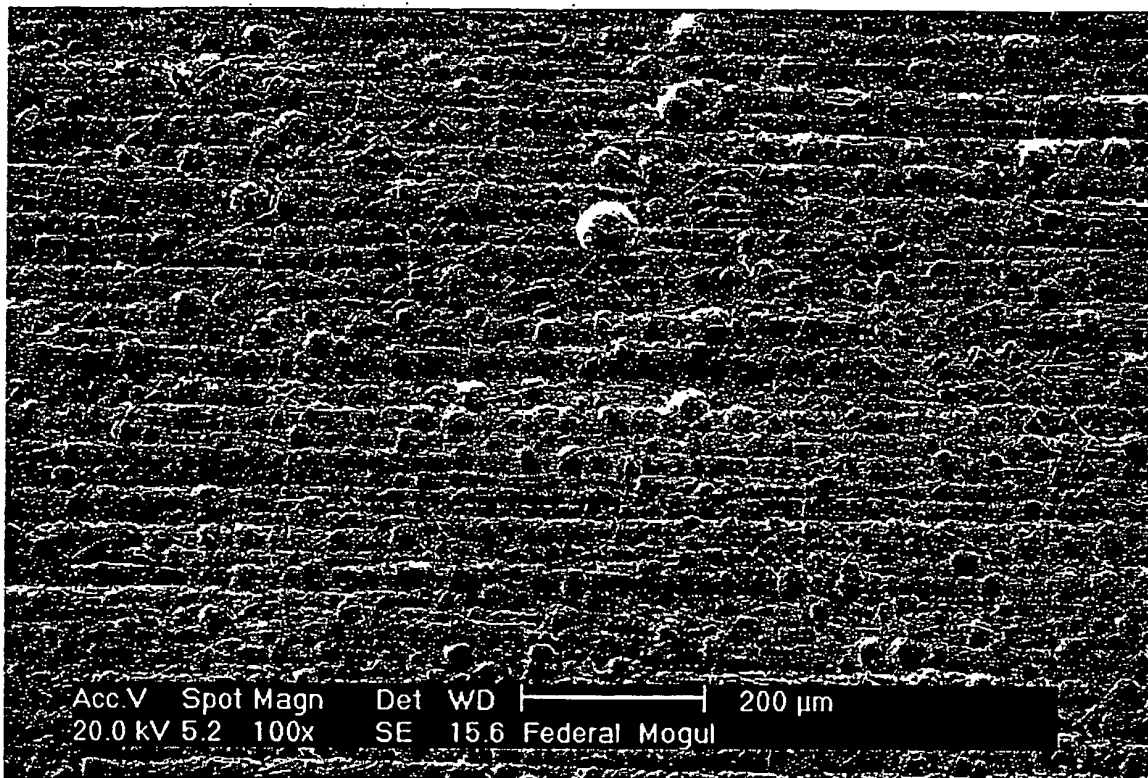
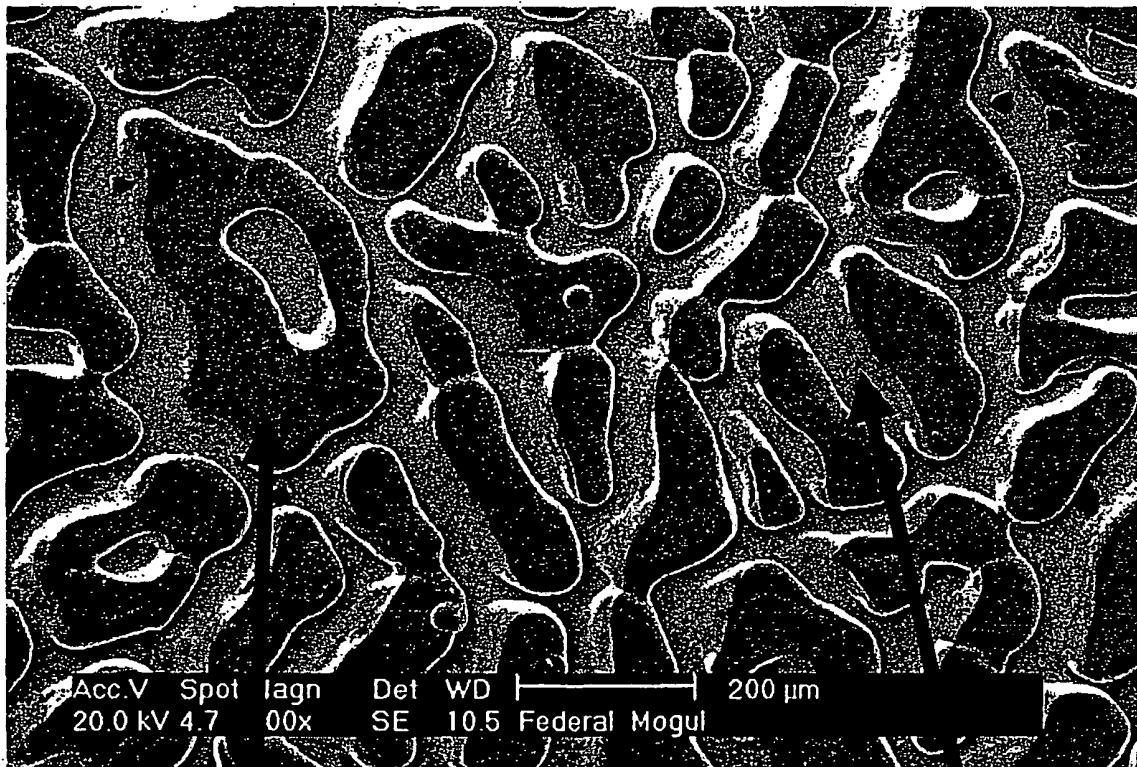


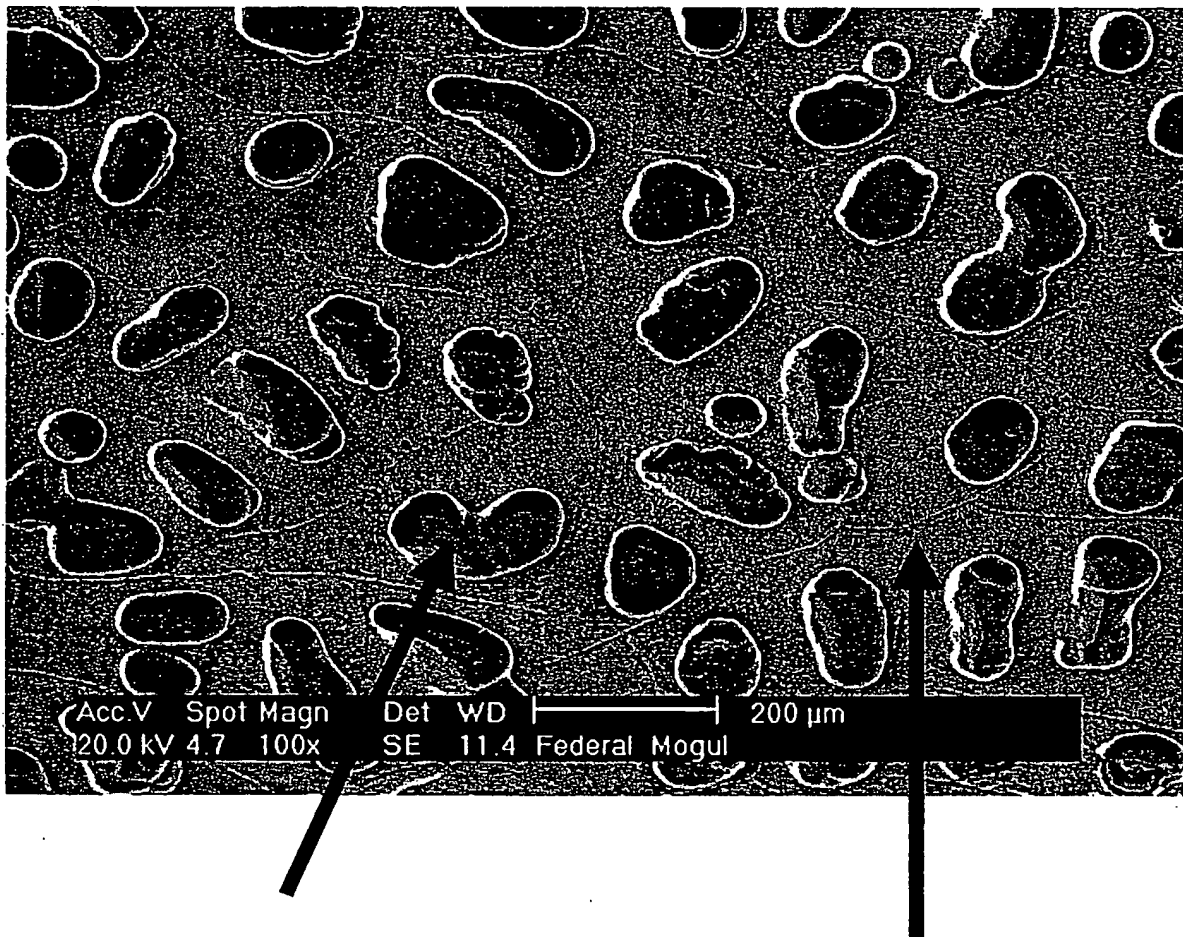
Fig.1



Hervorstehender
Bereich

Zurückliegender
Bereich

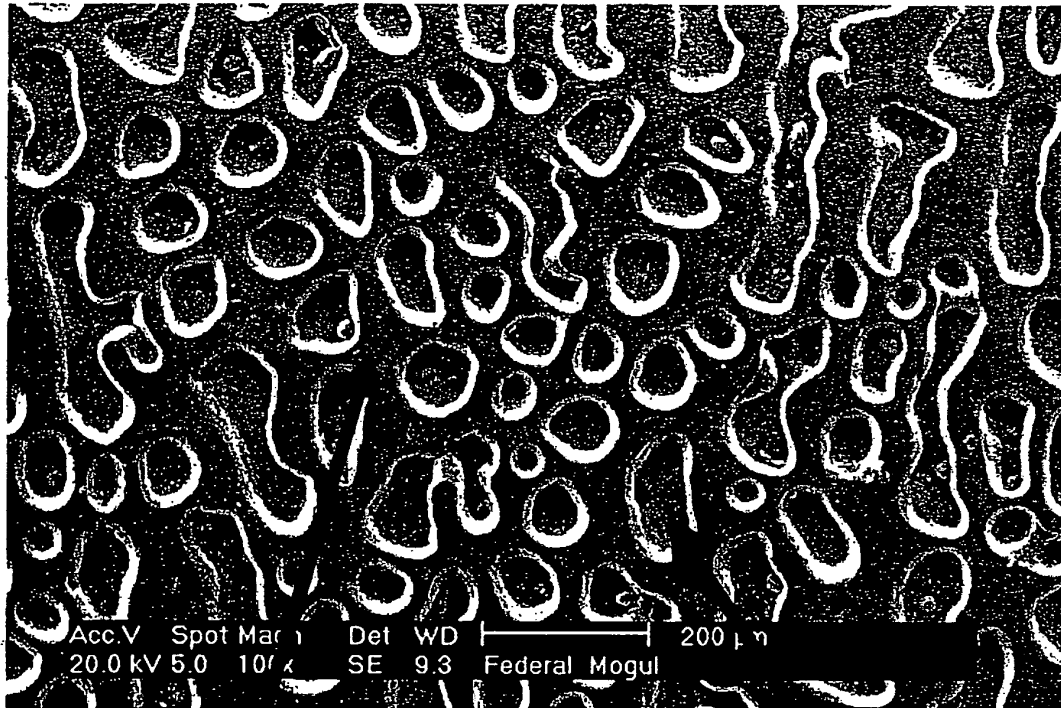
Fig.2



Hervorstehender
Bereich

Fig.3

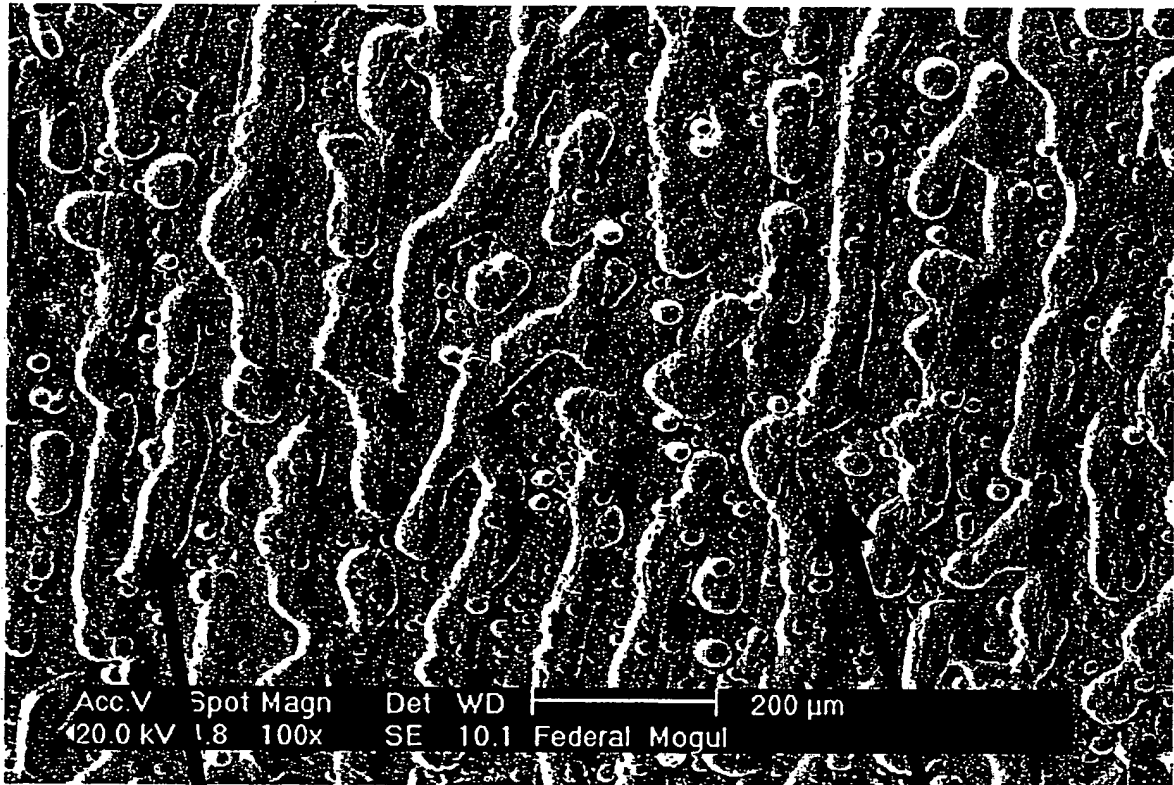
Zurückliegender
Bereich



Hervorstehender
Bereich

Zurückliegender
Bereich

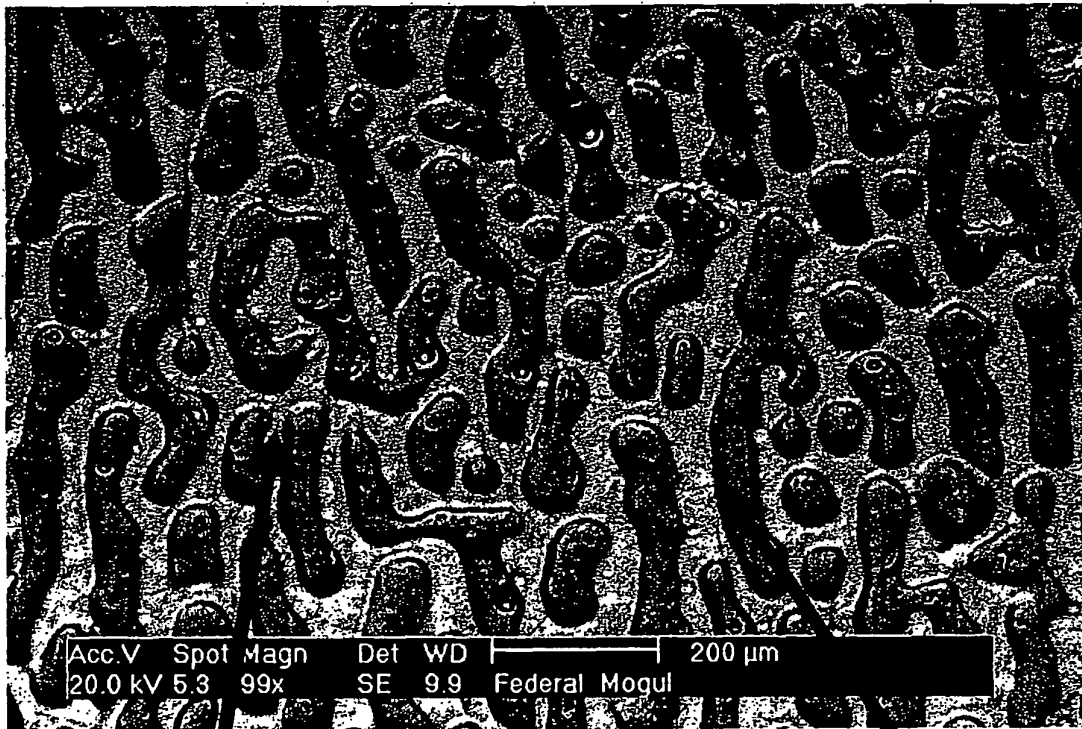
Fig.4



Hervorstehender
Bereich

Zurückliegender
Bereich

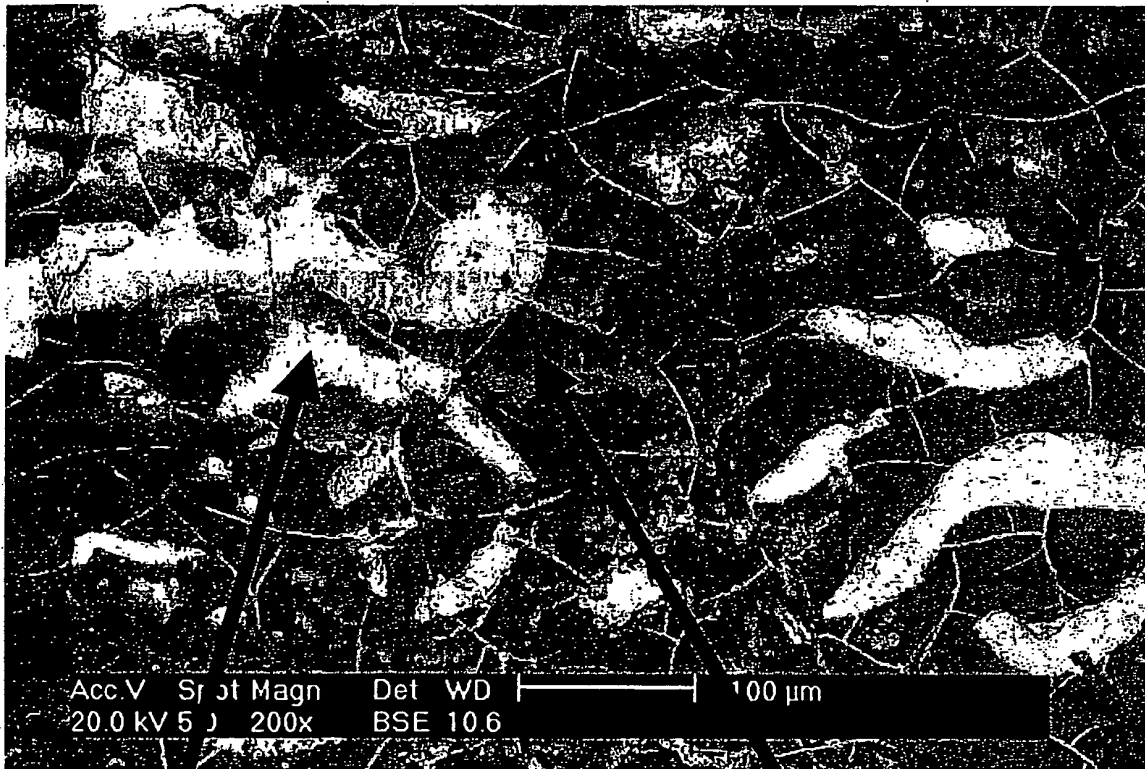
Fig.5



Hervorstehender
Bereich

Zurückliegender
Bereich

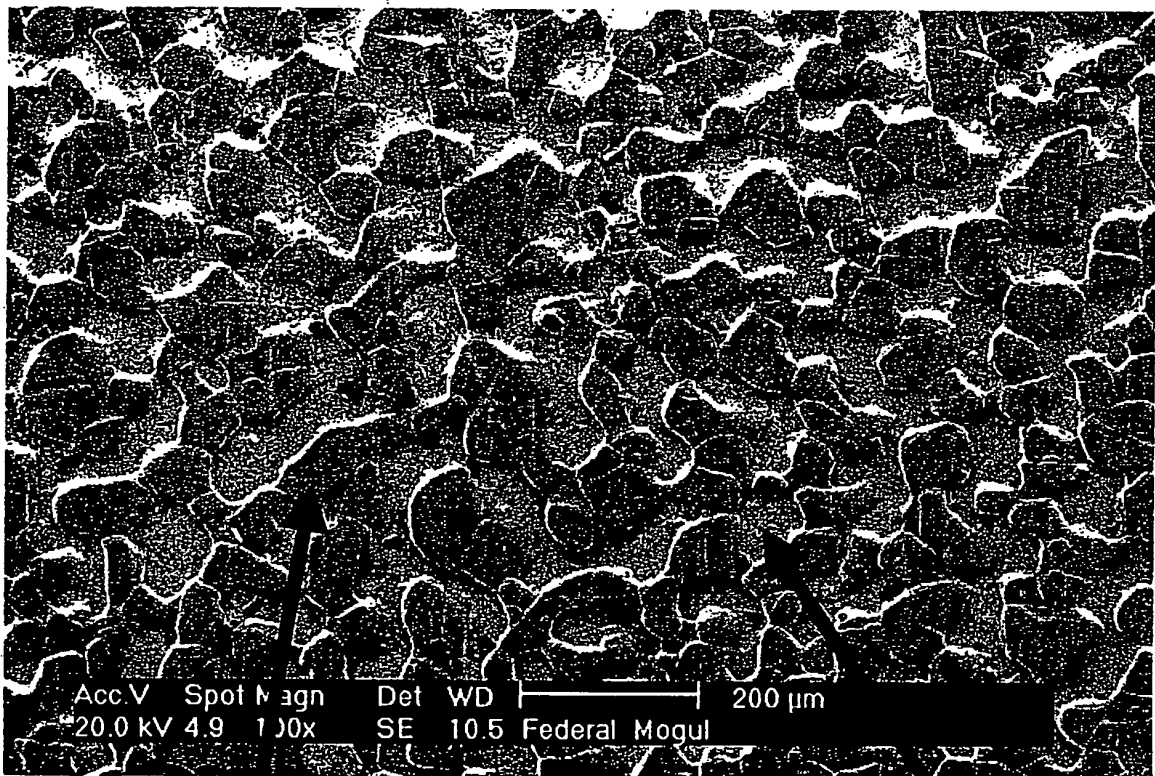
Fig.6



Zinn

Fig.7

Chrom



Hervorstehender
Bereich

Fig.8

Zurückliegender
Bereich