

(19)



(11)

EP 2 180 088 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT
Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
12.06.2019 Patentblatt 2019/24

(51) Int Cl.:

C25D 5/00 (2006.01)
C25D 5/08 (2006.01)
C25D 5/18 (2006.01)
C25D 21/04 (2006.01)

C25D 5/04 (2006.01)
C25D 5/12 (2006.01)
C25D 21/00 (2006.01)
C25D 7/10 (2006.01)

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
11.05.2011 Patentblatt 2011/19

(21) Anmeldenummer: **08018462.5**

(22) Anmeldetag: **22.10.2008**

(54) **Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Hartchromschichten**

Method for electroplating hard chrome layers

Procédé de dépôt galvanique de couches en chrome dur

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR IT PL

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.04.2010 Patentblatt 2010/17

(73) Patentinhaber: **MacDermid Enthone Inc.**
Waterbury, CT 06702 (US)

(72) Erfinder: **Horsthemke, Helmut**
42697 Solingen (DE)

(74) Vertreter: **Michalski Hüttermann & Partner**
Patentanwälte mbB
Speditionstraße 21
40221 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 024 964 EP-A- 1 191 129
DE-A1- 19 953 318 GB-A- 1 551 340
US-A- 2 706 175 US-A- 5 277 785
US-A1- 2001 054 557

- **MANDICH, N.V. ET AL: "Electrodeposition of Chromium"; "7" In: "Modern Electroplating", 2000, John Wiley & Sons ISBN: 0-471-16824-6 pages 289-292,**

EP 2 180 088 B2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung einer Hartchromschicht auf einer Substratoberfläche. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Abscheidung von Hartchromschichten bei hohen Abscheidegeschwindigkeiten.

[0002] Hartchromschichten sind als Beschichtungen von technischen Bauteilen weit verbreitet. So ist es beispielsweise bekannt, Ventilkörper, Laufbuchsen, Bremskolben oder Achsnaben mit Hartchromschichten zu versehen. Hierbei dient die abgeschiedene Chromschicht einerseits als Korrosionsschutzschicht für die darunter befindliche Substratoberfläche, andererseits auch als tribologische Verschleißschutzschicht, da die abgeschiedenen Hartchromschichten eine hohe Härte besitzen.

[0003] Zur galvanischen Abscheidung von Chromschichten werden die zu beschichtenden Substratoberflächen nach einer geeigneten Vorbehandlung zur Aufbereitung der Oberfläche mit einem zumindest das abzuschcheidende Metall (Chrom) aufweisenden Elektrolyten in Kontakt gebracht, wobei eine Abscheidungsspannung zwischen der katodisch kontaktierten Substratoberfläche und einer Anode angelegt wird. Hierdurch scheidet sich das im Elektrolyten gelöste Chrom als Schicht auf der Substratoberfläche ab.

[0004] Die so abgeschiedenen Schichten können Zug- oder Druckeigenspannungen aufweisen. Druckeigenspannungen können dazu führen, daß die abgeschiedenen Schichten mikrorissig sind, was bedeutet, daß die Schichten nicht durchgängig geschlossen sind, sondern ein Netzwerk von Mikrorissen aufweisen.

[0005] Zugeigenspannungen hingegen können zu tiefen Rissen in den abgeschiedenen Schichten führen in welche Feuchtigkeit oder aggressive Substanzen migrieren und so zu Korrosionserscheinungen der unter der Chromschicht befindlichen Substratoberfläche führen können, wodurch letztendlich eine Beschädigung der Chromschicht bis hin zu deren Abplatzen auftreten kann.

[0006] Darüber hinaus ist die von solchen Schichten aufgewiesene Zugeigenspannung für viele Anwendungen, wie beispielsweise der Verchromung von Achsnaben, nachteilig, da sich diese negativ auf die Biegegeschwindigkeit des Substrates bzw. Bauteils auswirkt. Darüber hinaus wird vermutet, dass der bei der Abscheidung von Ab Chromschichten unvermeidbare Auftritt von gasförmigen H_2 zu einem Einbau von Wasserstoff in die Schicht und das Substrat führt, was wiederum zur Ausbildung von Rissen in der Schicht und zu einer Schädigung des Substrates führen kann.

[0007] Um die abgeschiedenen Chromschichten hinsichtlich ihrer auftretenden Zugeigenspannungen zu entlasten, werden die beschichteten Substratoberflächen im Stand der Technik mechanisch beispielsweise durch Schleifen oder Honen nachbearbeitet, um die in den Schichten auftretenden Zugeigenspannungen abzubauen. Neben dem damit verbundenen Fertigungsaufwand kann die Bearbeitung auch zu einer Verletzung der ab-

geschiedenen Chromschichten führen, wodurch letztendlich deren Eigenschaft als Korrosionsschutzschicht drastisch reduziert wird.

[0008] Obwohl Chrom an sich ein chemisch relativ unedles Metall ist, wirken Chromschichten durch die Ausbildung einer dünnen Oxidschicht auf der Oberfläche und dem damit einhergehenden sehr positiven Potential korrosionsschützend und zeigen hinsichtlich ihres Korrosions- und Anlaufschutzes mit Edelmetallen wie Gold, Silber oder Platin vergleichbare Korrosionsschutzeigenschaften.

[0009] In der industriellen Fertigung von galvanisch beschichteten Massenartikeln wie beispielsweise Ventilen für Viertaktverbrennungsmotoren, Stoßdämpfer, Achsnaben oder ähnlichen mechanischen Bauteilen ist es notwendig, Chromschichten mit einer hinreichend hohen Abscheidegeschwindigkeit auf Substratoberflächen abzuscheiden, um eine wirtschaftlich sinnvolle Fertigung gewährleisten zu können. Höhere Abscheidegeschwindigkeiten werden in der Regel durch das Einstellen höherer Stromdichten beim galvanischen Abscheidungsprozess erreicht. Als eine Nebenreaktion bei der galvanischen Abscheidung von Chromschichten tritt jedoch die Bildung von Wasserstoff an der Kathode auf. Da als Kathode in den galvanischen Beschichtungsprozessen die zu beschichtenden Substratoberflächen dienen, kann es durch den entstehenden Wasserstoff zu einer Blasenbildung auf den Substratoberflächen kommen, wodurch das Abscheideergebnis der galvanischen Chromabscheidung stark beeinflusst wird. So können sich bedingt durch die entstandenen Wasserstoffblasen Poren oder Fehlstellen ausbilden, welche die Korrosionsschutzeigenschaften der abgeschiedenen Chromschichten deutlich negativ beeinflussen.

[0010] Durch Erhöhung der Stromdichte, um hinreichend hohe Abscheidegeschwindigkeiten zu erreichen, kommt es ebenfalls zu einer deutlich verstärkten Wasserstoffbildung an den Substratoberflächen.

[0011] Das in den galvanisch abgeschiedenen Chromschichten durch Druckeigenspannungen auftretende Rißnetzwerk hat jedoch nicht nur negativen Einfluß auf die Korrosionsschutzeigenschaft der abgeschiedenen Schicht, sondern führt positiverweise zu verbesserten mechanischen Eigenschaften der so beschichteten Laufteile, da sich etwaige Schmierstoffe zur Verringerung des tribologischen Widerstandes zwischen sich bewegenden Bauteilen in den Mikrorissen einlagern können die so eine Depotwirkung für die Schmiermittel besitzen. Diese Fähigkeit der Schichten wird als Öltragevermögen bezeichnet und ist durchweg für entsprechende mechanische Bauteile erwünscht. Wichtig ist dies beispielsweise im Fall von Kolbenringen zur Aufrechterhaltung der Brandstabilität.

[0012] GB 1 551 340 A offenbart die Abscheidung einer Hartchromschicht auf einer Substratoberfläche bei einer Temperatur von 60° C und einer eingestellten Stromdichte von 80 A/dm² in einer mit einem Chromabscheidendelektrolyten durchströmten Unterdruckkammer.

[0013] US 2,706,175 A offenbart eine Vorrichtung zum Innenbeschichten von Hohlzylindern, wobei eine Chromschicht unter Unterdruck abgeschieden wird.

[0014] EP 1 191 129 A offenbart ein Verfahren zur Abscheidung einer Hartchromschicht unter Unterdruck, wobei Elektrolyt und Substrat mit einer Relativgeschwindigkeit von 0,4 m/s zueinander bewegt werden.

[0015] US 2001/054557 A1 offenbart ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Hartchromschichten, bei welchem die Chromschicht ebenfalls unter Unterdruck bei einer Stromdichte von 30 bis 40 A/dm² und einer Pulsfrequenz von 5 bis 700 Hz abgeschieden wird.

[0016] EP 0 024 946 A offenbart ein Verfahren zur Abscheidung von Hartchromschichten im Unterdruck bei einer Stromdichte im Bereich von 200 A/dm² und der Erzeugung einer Relativbewegung zwischen Elektrolyt und zu beschichtendem Substrat.

[0017] US 5,277,785 offenbart ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Abscheidung von Hartchromschichten mittels Bürstenabscheidung.

[0018] Unter Berücksichtigung des zuvor Ausgeführten ist es daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Abscheidung von Hartchromschichten anzugeben, mit welchem sich bei hoher Abscheidegeschwindigkeit Hartchromschichten mit hoher Korrosionsbeständigkeit und guten mechanischen Eigenschaften abscheiden lassen.

[0019] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung einer Hartchromschicht auf einer Substratoberfläche, aufweisend die Verfahrensschritte:

- Kontaktieren der zu beschichtenden Substratoberfläche mit einem zur galvanischen Abscheidung geeigneten chromhaltigen Elektrolyten;
- Anlegen einer Spannung zwischen der zu beschichtenden Substratoberfläche und einer Gegenelektrode zur galvanischen Abscheidung einer Hartchromschicht auf der Substratoberfläche, wobei die Abscheidung in einem gegenüber der Umgebung im Wesentlichen gasdichten Behälter erfolgt, wobei zumindest während des Anlegens der Spannung in dem im Wesentlichen gegenüber der Umgebung gasdichten Behälter ein Unterdruck eingestellt wird und wobei Substratoberfläche und chromhaltiger Elektrolyt mit einer Relativgeschwindigkeit von > 1 m/s bis 5 m/s zueinander bewegt werden, dadurch gekennzeichnet, dass auf eine erste abgeschiedene Hartchromschicht eine zweite Hartchromschicht abgeschieden wird, wobei zur Abscheidung der ersten Hartchromschicht ein Pulsstrom zwischen Substratoberfläche und Gegenelektrode angelegt wird und zur Abscheidung der zweiten Hartchromschicht auf der ersten Hartchromschicht ein Gleichstrom angelegt wird, wobei eine Druckdifferenz zum Umgebungsdruck von zwischen 20 mbar und 200 mbar eingestellt wird

und wobei zur Abscheidung der ersten Hartchromschicht eine Pulsspannung mit einer Frequenz von 5 Hz bis 5000 Hz, bevorzugt zwischen 50 Hz und 1000 Hz angelegt wird und wobei zur Abscheidung der Hartchromschicht eine Stromdichte zwischen 25 A/dm² und 1000 A/dm², bevorzugt zwischen 50 A/dm² und 500 A/dm² eingestellt wird und wobei der chromhaltige Elektrolyt eine Leitfähigkeit K von 200 mS/cm bis 550 mS/cm bei 20°C aufweist.

[0020] Die Reduzierung des Drucks gegenüber dem Umgebungsdruck während der galvanischen Abscheidung führt zu einer verbesserten Ablösung der während des galvanischen Abscheideprozesses entstehenden Wasserstoffblasen auf der Substratoberfläche. Unterstützt wird diese Ablösung durch die Relativbewegung von Substratoberfläche und Elektrolyt zueinander. Gemeinsam führt dies zur Abscheidung einer Hartchromschicht, welche auch bei hohen 5 Abscheidestromdichten im Wesentlichen frei von Poren oder Fehlstellen ist.

[0021] Durch geeignete Maßnahmen wie beispielsweise Pumpen wird ein entsprechender Unterdruck erzeugt. Vorteilhafterweise liegt der einzustellende Druckunterschied in einem Bereich von 20 mbar bis 200 mbar.

[0022] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird auf eine erste abgeschiedene Hartchromschicht eine zweite Hartchromschicht abgeschieden, wobei zur Abscheidung der ersten Hartchromschicht ein Pulsstrom zwischen Substratoberfläche und Gegenelektrode angelegt wird und zur Abscheidung der zweiten Hartchromschicht auf der ersten Hartchromschicht ein Gleichstrom angelegt wird.

[0023] In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine erste Hartchromschicht abgeschieden, welche aufgrund des angelegten Pulsstroms keinerlei Eigenspannungen aufweist und frei von Mikrorissen ist. Durch das anschließende Anlegen eines Gleichstroms zwischen der zu beschichtenden Substratoberfläche und der Gegenelektrode wird auf der bereits abgeschiedenen eigenspannungs- und rissfreien ersten Hartchromschicht eine zweite Hartchromschicht abgeschieden, welche Zugeigenspannung und die mechanisch gewünschte Mikrorissigkeit aufweist.

[0024] Der hierdurch erhaltene Schichtverbund zeigt eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit und weist darüber hinaus aufgrund der in der oberen Chromschicht auftretenden Mikrorisse hervorragende mechanische Eigenschaften als Lauf- oder Gleitflächen auf.

[0025] Zur Abscheidung der ersten Chromschicht wird der Pulsstrom mit einer Pulsfrequenz von 5 Hz bis 5000 Hz, bevorzugt 50 Hz bis 1000 Hz angelegt. Hierbei wird eine Stromdichte zwischen 25 A/dm² und 1000 A/dm², bevorzugt 50 A/dm² bis 500 A/dm² eingestellt.

[0026] Zur Abscheidung der zweiten Chromschicht wird ein Gleichstrom mit einer Stromdichte im Bereich zwischen 25 A/dm² und 1000 A/dm², ebenfalls mit einem bevorzugten Bereich zwischen 50 A/dm² und 500 A/dm² eingestellt.

[0027] Die zu beschichtende Substratoberfläche kann

mit dem chromhaltigen Elektrolyten. erfindungsgemäß bei einer Temperatur zwischen 30°C und 85°C kontaktiert werden, wobei der Elektrolyt einen pH-Wert im Bereich \leq pH 3, bevorzugt \leq pH 1 aufweisen kann.

[0028] Der chromhaltige Elektrolyt weist erfindungsgemäß eine Leitfähigkeit K von 200 mS/cm bis 550 mS/cm (bei 20°C) auf.

[0029] Vorteilhafterweise kann das Verfahren mit lediglich einem Elektrolyten in einer einzigen Beschichtungszelle durchgeführt werden.

[0030] Hierbei ist es erfindungsgemäß vorgesehen, zumindest zeitweise zwischen dem Elektrolyten und der zu beschichtenden Substratoberfläche eine Relativbewegung zu erzeugen. Erfindungsgemäß liegt die Relativgeschwindigkeit hierbei in einem Bereich zwischen 0,1 m/s und 5,0 m/s.

[0031] Zur Erzeugung der Relativbewegung zwischen Elektrolyten und Substratoberfläche können die Substratoberflächen bewegt oder der Elektrolyt entsprechend gefördert werden. Zu Förderung des Elektrolyten sind unter anderem Rührreinrichtungen oder Pumpen geeignet.

[0032] Durch die so erzeugte Relativbewegung zwischen Substratoberfläche und Elektrolyten wird eine Ablösung der entstehenden Wasserstoffblasen zusätzlich zum angelegten Unterdruck gefördert.

[0033] In einer besonders vorteilhaften Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, daß die zu beschichtende Substratoberfläche mit dem Elektrolyten in einer Zelle kontaktiert wird, in welcher der chromhaltige Elektrolyt von unten einströmt und über einen Überlauf abfließen kann, wobei eine hinreichende Strömungsgeschwindigkeit eingestellt wird, um das Ablösen der entstehenden Wasserstoffblasen zu unterstützen.

[0034] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist insbesondere ein Beschichtungsreaktor geeignet, welcher zylinderförmig ausgebildet ist und mit einer zylindrischen Innenanode aus platinisiertem Metall wie beispielsweise platinisiertes Titan, Niob oder Tantal ausgerüstet ist. An der Ober- und Unterseite des Beschichtungsreaktors können sich Aufnahmen für das zu verchromende Bauteil befinden. Ein so ausgebildeter Beschichtungsreaktor eignet sich in besonderer Weise zur Beschichtung zylindrischer Bauteile. Mindestens eine der beiden Aufnahmen dient der Stromzufuhr zu dem zu beschichtenden Bauteil und ist entsprechend als elektrischer Kontakt ausgebildet.

[0035] Von der Unterseite wird ein Elektrolyt aus einem Vorratsbehälter durch den Reaktor zum oberen Teil des Reaktors mittels einer geeigneten Pumpe gesaugt und von dieser zurück in den Vorratsbehälter gefördert. Im Vorratsbehälter kann der Elektrolyt mittels geeigneter Einrichtungen entgast werden. Das dabei abzuschiedende Gasgemisch wird nach außen über einen Tropfenabscheider abgeführt. Alternativ kann ein separater Entgasungsbehälter vorgesehen sein.

[0036] Im Vorratsbehälter können Einrichtungen zur

Temperierung des Elektrolyten, also Heizungen und/oder Kühlungen vorgesehen sein. Der Vorratsbehälter kann über Dosierpumpen mit weiteren Vorratsbehältern verbunden sein, welche Zusammensetzungen zur Ergänzung des im Vorratsbehälter befindlichen Elektrolyten aufnehmen, sofern eine Nachdosierung des Elektrolyten notwendig ist. Zur Reduktion des Volumens kann der durch die angelegte Abscheidespannung erhitze Elektrolyt über eine Verdampfereinheit geführt werden, wobei dem Elektrolyten Wasser entzogen wird und dieser gleichzeitig gekühlt wird.

[0037] Vorteilhafterweise ist ein solcher erfindungsgemäß ausgebildeter Reaktor mit mindestens einer beweglichen Stirnseite ausgestattet, welche die Zuführung und Entnahme des zu beschichtenden Bauteils erleichtert. Darüber hinaus können übliche Handlingsysteme und Dichtungen zur Automatisierung des Prozesses vorgesehen sein.

[0038] In einer Ausgestaltung eines solchen Beschichtungsreaktors kann das beschichtete Bauteil im Reaktor mit Spülwasser oder Wasserdampf gespült oder zumindest vorgespült werden. Hierzu kann die Elektrolytzufuhr zum Reaktor unterbrochen und durch Spülwasser oder Wasserdampf ersetzt werden. Im Fall einer lediglichen Vorspülung des beschichteten Bauteils im Reaktor kann die endgültige Spüle in einem zweiten Reaktor erfolgen, welcher im Wesentlichen baugleich mit dem ersten Reaktor ist, jedoch keine Anode und Stromzuführung aufweist.

[0039] Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend im Rahmen von Ausführungsbeispielen dargestellt, wobei sich die erfindungsgemäße Idee nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränken läßt.

Ausführungsbeispiele

Vergleichsbeispiel 1:

[0040] Ein zu verchromendes Werkstück (Kolbenstangen aus Stahl Typ CK 45) wurde in einem gemäß der Erfindung ausgebildeten Reaktor mit einem Elektrolyten zur Abscheidung einer Hartchromschicht kontaktiert, welcher 370 g/l Chromsäure und 5,3 g/l Schwefelsäure aufwies, wobei der Elektrolyt von unten in den entsprechenden Reaktor einströmte und über einen Oberlauf an der Oberseite des Reaktors abgeführt wurde. Die hierbei zwischen der Substratoberfläche des zu beschichtenden Werkstücks und dem Elektrolyten eingestellte Relativgeschwindigkeit betrug 4 m/s. Der Elektrolyt wies eine Temperatur von 70°C auf. Mittels geeigneter Einrichtungen wurde innerhalb des Reaktors ein Druck von 50 mbar eingestellt. Nach einer entsprechenden Konditionierung und Aktivierung des Werkstücks durch Anlegen einer geeigneten Stromrampe wurde anschließend durch 25 Einstellen einer Stromdichte von 235 A/dm² innerhalb von 300 Sekunden eine Hartchromschicht abgeschieden. Anschließend wurde das Substrat gespült.

[0041] Die erhaltene Chromschicht wies eine Schicht-

dicke von 11 μm , zeigte ca. 40 Risse/cm und besaß eine Korrosionsfestigkeit im neutralen Salzsprühtest von kleiner 100 h auf.

Vergleichsbeispiel 2:

[0042] Ein zu verchromendes Werkstück wurde wie in Beispiel 1 in einem gemäß der Erfindung ausgebildeten Reaktor mit einem Elektrolyten kontaktiert, welcher 370 g/l Chromsäure, 5,3 g/l Schwefelsäure und 6 g/l Methansulfonsäure aufwies. Die Abscheidebedingungen entsprachen dem Beispiel 1. Es wurde eine glänzende Chromschicht mit einer Schichtdicke von 11 μm erhalten, welche ca. 250 Risse/cm und eine Korrosionsbeständigkeit im neutralen Salzsprühtest kleiner 100 h zeigte.

Beispiel 1:

[0043] Ein zu verchromendes Werkstück wurde mit dem Elektrolyten gemäß Beispiel 2 unter den in Beispiel 2 genannten Bedingungen kontaktiert, wobei ein Pulsstrom mit einer Stromdichte während des Pulses von 235 A/dm², einer Frequenz von 1000 Hz und einer Einschaltdauer von 50% für 400 Sekunden angelegt wurde. Es wurde eine glänzende, rissfreie Chromschicht mit einer Schichtdicke von 11 μm erhalten, welche 0 Risse/cm und eine Korrosionsbeständigkeit im neutralen Salzsprühtest von größer 500 h zeigte.

Beispiel 2:

[0044] Ein zu verchromendes Werkstücke wurde unter den Abscheidebedingungen gemäß Beispiel 1 beschichtet, wobei jedoch zuerst ein Pulsstrom mit einer Stromdichte von 235 A/dm² während des Pulses, einer Frequenz von 1000 Hz und einer Einschaltdauer von 50% für 400 Sekunden angelegt wurde und anschließend im gleichen Elektrolyten unter ansonsten gleichen Bedingungen ein Gleichstrom mit einer Stromdichte von 235 A/dm² für 100 Sekunden angelegt wurde.

[0045] Die erhaltene glänzende Chromschicht zeigte eine Schichtdicke von 17 μm und wies ca. 25 Risse/cm auf, wobei die Schicht eine Korrosionsbeständigkeit im neutralen Salzsprühtest von größer 500 h besaß.

Patentansprüche

1. Verfahren zur galvanischen Abscheidung einer Hartchromschicht auf einer Substratoberfläche, aufweisend die Verfahrensschritte:

- Kontaktieren der zu beschichtenden Substratoberfläche mit einem zur galvanischen Abscheidung geeigneten chromhaltigen Elektrolyten;
- Anlegen einer Spannung zwischen der zu beschichtenden Substratoberfläche und einer Ge-

genelektrode zur galvanischen Abscheidung einer Hartchromschicht auf der Substratoberfläche,

wobei die Abscheidung in einem gegenüber der Umgebung im Wesentlichen gasdichten Behälter erfolgt, wobei zumindest während des Anlegens der Spannung in dem im Wesentlichen gegenüber der Umgebung gasdichten Behälter ein Unterdruck eingestellt wird und wobei Substratoberfläche und chromhaltiger Elektrolyt mit einer Relativgeschwindigkeit von $> 1 \text{ m/s}$ bis 5 m/s zueinander bewegt werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf eine erste abgeschiedene Hartchromschicht eine zweite Hartchromschicht abgeschieden wird, wobei zur Abscheidung der ersten Hartchromschicht ein Pulsstrom zwischen Substratoberfläche und Gegenelektrode angelegt wird und zur Abscheidung der zweiten Hartchromschicht auf der ersten Hartchromschicht ein Gleichstrom angelegt wird, wobei eine Druckdifferenz zum Umgebungsdruck von zwischen 20 mbar und 200 mbar eingestellt wird und wobei zur Abscheidung der ersten Hartchromschicht eine Pulsspannung mit einer Frequenz von 5 Hz bis 5000 Hz, bevorzugt zwischen 50 Hz und 1000 Hz angelegt wird und wobei zur Abscheidung der Hartchromschicht eine Stromdichte zwischen 25 A/dm² und 1000 A/dm², bevorzugt zwischen 50 A/dm² und 500 A/dm² eingestellt wird und wobei der chromhaltige Elektrolyt eine Leitfähigkeit K von 200 mS/cm bis 550 mS/cm bei 20°C aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die zu beschichtende Substratoberfläche mit dem chromhaltigen Elektrolyten bei einer Temperatur zwischen 30°C und 85°C kontaktiert wird.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in dem Elektrolyten ein pH-Wert im Bereich $< \text{pH } 3$, bevorzugt $< \text{pH } 1$ eingestellt wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die zu beschichtende Substratoberfläche mit dem Elektrolyten in einer Zelle kontaktiert wird, in welche der chromhaltige Elektrolyt von unten einströmt und über einen Überlauf abfließt.

Claims

1. A method for the galvanic deposition of a hard chromium layer on a substrate surface incorporating the following process stages:

- bringing the substrate surface being coated into contact with a chromium-bearing electrolyte suitable for galvanic deposition;
- applying a voltage between the substrate sur-

face being coated and a counter-electrode for the galvanic deposition of a hard chromium layer on the substrate surface,

wherein the deposition takes place in an essentially gas-tight vessel relative to the environment, wherein a negative pressure is set at least while the voltage is being applied in the vessel that is essentially gas-tight relative to the environment and wherein the substrate surface and chromium-bearing electrolyte are moved towards each other at a relative speed of > 1 m/s to 5 m/s, **characterised in that** a second hard chromium layer is deposited on a first deposited hard chromium layer, wherein a pulsed current is applied between the substrate surface and counter electrode to deposit the first hard chromium layer and a direct current is applied to deposit the second hard chromium layer on the first hard chromium layer, wherein a pressure differential between 20 mbar and 200 mbar is set relative to the ambient pressure, and wherein a pulsed voltage with a frequency of 5 Hz to 5000 Hz, preferably between 50 Hz and 1000 Hz, is applied for the deposition of the first hard chromium layer, and wherein a current density of between 25 A/dm² and 1000 A/dm², preferably between 50 A/dm² and 500 A/dm², is set for the deposition of the hard chromium layer, and wherein the chromium-bearing electrolyte comprises a conductivity K from 200 mS/cm to 550 mS/cm at 20 °C.

2. The method according to claim 1, wherein the substrate surface being coated is brought into contact with the chromium-bearing electrolyte at a temperature of between 30 °C and 85 °C.
3. The method according to one of the preceding claims, wherein a pH value in the electrolyte is set in the range < pH 3, preferably < pH 1.
4. The method according to one of the preceding claims, wherein the substrate surface being coated is brought into contact with the electrolyte in a cell in which the chromium-bearing electrolyte flows in from beneath and flows out through an overflow.

Revendications

1. Procédé de dépôt galvanique d'une couche en chrome dur sur la surface d'un substrat, comportant les étapes de procédé :

- mise en contact de la surface du substrat qui doit être revêtue avec un électrolyte chromifère adapté pour le dépôt galvanique;
- application d'une tension entre la surface de substrat qui doit être revêtue et une contre-électrode, pour le dépôt galvanique d'une couche

en chrome dur sur la surface du substrat,

le dépôt s'effectuant dans un conteneur sensiblement étanche au gaz par rapport à l'environnement, au moins pendant l'application de la tension, une dépression étant établie dans le conteneur sensiblement étanche au gaz par rapport à l'environnement et la surface du substrat et l'électrolyte chromifère étant déplacés l'un vers l'autre à une vitesse relative de > 1 m/s à 5 m/s, **caractérisé en ce que** sur une première couche de chrome dur déposé, on dépose une deuxième couche de chrome dur, un courant d'impulsion étant appliqué entre la surface du substrat et la contre-électrode pour le dépôt de la première couche de chrome dur, et un courant continu étant appliqué pour le dépôt de la deuxième couche de chrome dur sur la première couche de chrome dur, une pression différentielle comprise entre 20 mbar et 200 mbar par rapport à la pression ambiante étant établie, une tension d'impulsion d'une fréquence de 5 Hz à 5000 Hz, de préférence comprise entre 50 Hz et 1000 Hz étant appliquée pour le dépôt de la première couche de chrome dur, et un courant de densité comprise entre 25 A/dm² et 1000 A/dm², de préférence comprise entre 50 A/dm² et 500 A/dm² étant établi pour le dépôt de la première couche de chrome dur, et l'électrolyte chromifère comporte une conductivité K de 200 mS/cm à 550 mS/cm à 20 °C.

2. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, la surface du substrat qui doit être revêtue étant mise en contact avec l'électrolyte chromifère à une température comprise entre 30°C et 85°C.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, une valeur pH de l'ordre de < pH 3, de préférence de < pH 1 étant établie dans l'électrolyte.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, la surface du substrat qui doit être revêtue étant mise en contact avec l'électrolyte dans une cellule dans laquelle l'électrolyte chromifère afflue par le dessous et s'écoule via un trop-plein.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- GB 1551340 A **[0012]**
- US 2706175 A **[0013]**
- EP 1191129 A **[0014]**
- US 2001054557 A1 **[0015]**
- EP 0024946 A **[0016]**
- US 5277785 A **[0017]**