

(19)



(11)

EP 3 517 655 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
31.07.2019 Patentblatt 2019/31

(21) Anmeldenummer: **18153360.5**

(22) Anmeldetag: **25.01.2018**

(51) Int Cl.:

C25D 3/06 (2006.01)	C25D 3/08 (2006.01)
C25D 21/14 (2006.01)	C25D 21/18 (2006.01)
C25D 3/12 (2006.01)	C25D 3/38 (2006.01)
C25D 5/12 (2006.01)	C25D 5/14 (2006.01)
C23C 18/16 (2006.01)	C23C 18/20 (2006.01)
C23C 18/30 (2006.01)	C23C 18/32 (2006.01)
C25D 5/40 (2006.01)	

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD TN

(71) Anmelder: **Franz GmbH**
82538 Geretsried (DE)

(72) Erfinder: **Franz, Wolf-Dieter**
82538 Geretsried (DE)

(74) Vertreter: **König Szyuka Tilmann von Renesse**
Patentanwälte Partnerschaft mbB
Machtlfinger Strasse 9
81379 München (DE)

(54) **VERFAHREN ZUM SCHWARZVERCHROMEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Schwarzverchromen von Oberflächen in einem Bad mit Chromsäure, bei welchem Verfahren mit einem Salz der Fluorwasserstoffsäure eine erste wässrige Lösung hergestellt wird, und dann die erste wässrige Lösung dem Bad mit der Chromsäure dosiert zugeführt wird.

EP 3 517 655 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Schwarzverchromen von Oberflächen.

[0002] Die Schwarzverchromung ist ein an sich bekanntes Verfahren, Schwarzchrombäder sind kommerziell erhältlich. Ein zentraler Bestandteil ist dabei Chromsäure, die im Neuansatz in Wasser gegeben und unter Rühren gelöst wird. Hierbei kann ca. 1 kg Chromsäure, oder auch etwas weniger, auf 1 l Wasser kommen. Zur Optimierung bzw. Einstellung des Bades werden dann in der Regel noch weitere Zusätze zugegeben, wie bspw. Kaliumhexafluorosilikat und Bariumcarbonat. Die Zusätze erfüllen im Einzelnen unterschiedliche Funktionen, sie können bspw. einer Erhöhung der Stromausbeute oder einer Beseitigung von Sulfatverunreinigungen der Chromsäure dienen (durch Ausfällen mit Bariumionen).

[0003] Der vorliegenden Erfindung liegt das technische Problem zugrunde, ein besonders vorteilhaftes Verfahren zum Schwarzverchromen von Oberflächen anzugeben.

[0004] Dies wird erfindungsgemäß mit einem Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst. Demgemäß wird mit einem Salz der mit Fluorwasserstoffsäure eine erste wässrige Lösung hergestellt, die dann dem Bad mit der Chromsäure dosiert zugeführt wird. Es wird also z. B. das Salz nicht direkt in das Bad gegeben, sondern zunächst außerhalb des Bades in Wasser gelöst. Dem Bad wird die wässrige Lösung, die in einem ersten Reservoir vorgehalten wird, dosiert zugeführt, also über einen längeren Zeitraum in mehreren Dosen, entweder in Intervallen oder auch kontinuierlich (siehe unten im Detail). Dieser "längere Zeitraum" liegt im Stunden- oder auch Tagesbereich, kann sich also bspw. über mindestens 3 h, 6 h, 12 h bzw. 24 h erstrecken.

[0005] Der Erfinder hat festgestellt, dass der Fluoridanteil nicht nur beim Neuansatz des Bades von zentraler Bedeutung ist, sondern auch bereits ein nur geringfügig abfallender Fluoridanteil kritisch sein kann. Dies betrifft insbesondere die Beschichtung von Oberflächen mit komplexerer Form, etwa Hinterschneidungen und dergleichen. Mit einer geeichten Referenz, der sogenannten Hullzelle (geeichte Winkelzelle), hat der Erfinder bei Versuchen mit dem kontinuierlichen Nachdosieren eine deutlich bessere Streuung als ohne Nachdosieren beobachtet.

[0006] Ferner ist das vorgeschlagene Verfahren auch insoweit von Vorteil, als die wässrige Lösung mit einer Dosierpumpe auch in sehr kleinen Dosen zugeführt werden kann, also in anderen Worten eine relativ exakte Dosierung möglich ist. Würde hingegen z. B. das Salz direkt in das Bad gegeben, wäre zumindest der Aufwand für ein exaktes Zudosieren höher (jede einzelne Dosis müsste abgewogen werden). Im Übrigen erfordert die Zugabe eines Feststoffs in ein galvanisches Bad in der Regel eine Prozessunterbrechung, was sich auch negativ auf den Durchsatz auswirkt.

[0007] Die Arbeitstemperatur des Schwarzchrombads

liegt typischerweise bei nicht mehr als 24 °C, bevorzugt sind nicht mehr als 22 °C, 20 °C bzw. 18 °C (in der Reihenfolge der Nennung zunehmend bevorzugt, mit einer möglichen Untergrenze bei 14 °C). Besonders bevorzugt können rund 16 °C sein. Das Schwarzchrombad wird entsprechend gekühlt. Diese vergleichsweise niedrigen Arbeitstemperaturen bedeuten andererseits, dass kaum bzw. nur in sehr geringem Umfang Wasser aus dem Bad abdampft, und es kommt vorteilhaft zu tragen, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein sehr feinstufiges Zudosieren möglich ist.

[0008] In bevorzugter Ausgestaltung wird die erste wässrige Lösung hergestellt, indem das Salz der Fluorwasserstoffsäure bis zur Sättigung gelöst wird. Die dann dem Bad zudosierte Lösung ist also hoch konzentriert, das Verhältnis von Fluorid-Ionen zu Wasser ist also deutlich höher als im Bad selbst. Dies motiviert sich über eine Beobachtung des Erfinders, dass es zwar bei der Beschichtung mit jeder Charge auch eine gewisse Verschleppung gibt (Bauteile sind beim Ausschleusen benetzt), der Anteil an Fluorid-Ionen bei der Beschichtung aber im Verhältnis deutlich stärker abnimmt. Auch durch Verdunstung gibt es nur einen geringen Austrag (siehe oben), weswegen eine im Verhältnis nur vergleichsweise kleine Menge nachgefüllt werden kann.

[0009] Bei einer bevorzugten Ausführungsform ist das Salz der Fluorwasserstoffsäure Kaliumfluorid. Wenn gleich im Allgemeinen alternativ auch Natriumfluorid denkbar ist, kann das Kaliumfluorid vorliegend aufgrund einer besseren Leitfähigkeit zu bevorzugen sein.

[0010] Eine bevorzugte Ausgestaltung betrifft die zudosierte Menge. Da diese nicht nur vom Badvolumen abhängt, sondern auch von der Größe der beschichteten Oberflächen und auch den resultierenden Schichtdicken, wird die Menge auf den Energieverbrauch der elektrochemischen Abscheidung des Schwarzchroms bezogen, konkret auf den sich bei der Galvanik durch das Einleiten des elektrischen Stroms ergebenden Energieverbrauch (ein etwaiger Energieverbrauch für Kühlung und Rühren etc. bleibt also außer Betracht). Bezogen auf einen Energieverbrauch von 1000 kWh wird bevorzugt mindestens 1 ml der ersten wässrigen Lösung nachdosiert, wobei mindestens 1,5 ml, 2 ml bzw. 2,5 ml in der Reihenfolge der Nennung zunehmend weiter bevorzugt sind. Vorteilhafte Obergrenzen können bei 10 ml, 8 ml, 6 ml, 5 ml bzw. 4 ml liegen, ebenfalls in der Reihenfolge der Nennung zunehmend bevorzugt. Eine Obergrenze kann im Allgemeinen auch unabhängig von einer Untergrenze bevorzugt sein (und umgekehrt), die Werte sollen auch unabhängig voneinander offenbart sein.

[0011] Liegt der Tagesenergieverbrauch eines Schwarzchrombads bspw. bei rund 20.000 kWh, werden pro Tag bspw. rund 50 bis 100 ml der ersten wässrigen Lösung nachdosiert.

[0012] Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird ferner eine zweite, von der ersten verschiedene wässrige Lösung hergestellt und dann dem Bad zudosiert (die zweite wässrige Lösung wird in einem zweiten Reservoir

vorgehalten, das von dem ersten Reservoir bevorzugt verschieden ist). Dazu wird ein als Feststoff verfügbares Reduktionsmittel, vorzugsweise Zucker (Saccharose), in wässrige Lösung gebracht. Das in wässrige Lösung gebrachte Reduktionsmittel kann dem Schwarzchrombad ebenfalls mit einer Dosierpumpe in kleinen bzw. relativ genau bemessenen Dosen zugeführt werden. Generell kann mit dem Reduktionsmittel Chrom VI zu Chrom III reduziert werden, lässt sich also der Anteil an Chrom-III-Ionen erhöhen. Es ist bekannt, dass beim Neuansatz ein passend eingestellter Chrom-III-Anteil, bspw. zwischen 12 g/l und 20 g/l, braunstichigen Schwarzchromschichten vorbeugen hilft. Der Erfinder hat jedoch festgestellt, dass auch bei anfänglich passendem Chrom-III-Anteil bereits nach vergleichsweise kurzer Zeit die Streuung schlechter werden kann, was sich insbesondere an Bauteilen mit komplexer Oberfläche zeigt und über die Hüllzelle gemessen werden kann (siehe vorne). Dem wird durch das Nachdosieren vorgebeugt.

[0013] In bevorzugter Ausgestaltung wird das Reduktionsmittel bzw. der Zucker bis zur Sättigung gelöst. Dem Bad muss dementsprechend verhältnismäßig wenig Wasser zugeführt werden, was angesichts des vorstehend diskutierten geringen Austrags von Vorteil ist. Bevorzugt wird hierbei reiner Zucker verwendet, insbesondere also keine Mischung mit nicht löslichen Zusätzen, wie bspw. Bariumcarbonat.

[0014] In bevorzugter Ausgestaltung werden von der zweiten wässrigen Lösung bezogen auf einen Energieverbrauch von 1000 kWh in der Reihenfolge der Nennung zunehmend bevorzugt mindestens 1 ml, 1,5 ml, 2 ml bzw. 2,5 ml nachdosiert. Vorteilhafte Obergrenzen, die im Allgemeinen auch unabhängig davon von Interesse sein können (was auch umgekehrt gilt), liegen bei in der Reihenfolge der Nennung zunehmend bevorzugt höchstens 10 ml, 8 ml, 6 ml, 6,5 ml bzw. 4 ml. Es ist ein Zufall, dass sich für die erste und die zweite Lösung dieselben Mengenangaben als vorteilhaft erwiesen haben.

[0015] In bevorzugter Ausgestaltung werden die erste und die zweite wässrige Lösung jeweils mit einer eigenen Dosierpumpe zugeführt, mündet also bspw. für jede Lösung ein eigener Schlauch in dem Bad. Auch unabhängig davon ist das Zuführen der Lösung(en) mittels Dosierpumpe gegenüber z. B. einem händischen Eintropfen bevorzugt, es können bspw. Aufwand und Fehleranfälligkeit verringert sein.

[0016] Einlaufseitig wird die Pumpe an ein Reservoir mit der jeweiligen Lösung angeschlossen, auslaufseitig mündet sie in dem Schwarzchrombad, bevorzugt über einen Auslass in dem Bad, z. B. einen eingetauchten Schlauch. Dies kann einem unerwünschten Auskristallisieren vorbeugen helfen.

[0017] Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird mit Kaliumnitrat eine dritte wässrige Lösung hergestellt und dem Bad dosiert zugeführt. Bevorzugt erfolgt dies auch mit einer eigenen Dosierpumpe, gibt es also eine erste Dosierpumpe für das erste Bad, eine zweite für das zweite Bad und eine dritte für das Bad mit der Kaliumni-

tratlösung. In Verbindung mit Barium, das dem Bad beim Neuansatz als Bariumcarbonat zugegeben wird, kann das Kaliumnitrat hinsichtlich des Erscheinungsbilds der resultierenden Schwarzchromschichten von Vorteil sein.

Das Kaliumnitrat hat ein schlechteres Löslichkeitsprodukt als z. B. Kaliumfluorid oder Zucker, weswegen es in der dritten Lösung auch mit im Vergleich geringerer Konzentration vorliegt. Bezogen auf einen Energieverbrauch von 1000 kWh können bspw. rund 5 ml der dritten Lösung nachdosiert werden.

[0018] Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird mit Chromsäure eine vierte wässrige Lösung hergestellt (die Chromsäure wird außerhalb des Bades mit der Chromsäure gelöst, in einem vierten Reservoir, das von dem/den anderen Reservoiren bevorzugt verschieden ist); die vierte wässrige Lösung wird dem Bad mit einer vierten Dosierpumpe zudosiert. Bevorzugt wird die Chromsäure in dem vierten Reservoir bis zur Sättigung gelöst. Alternativ zum Herstellen der vierten wässrigen Lösung kann die Chromsäure im Allgemeinen aber auch als Feststoff nachdosiert werden, die Intervalle sind nämlich in der Regel deutlich größer (~ 1 x pro Woche).

[0019] Generell wird bevorzugt in mehreren Chargen sequenziell schwarzverchromt. Es wird also eine erste Charge mit ersten Bauteilen in das Bad eingebracht und schwarzverchromt und anschließend, nach einem Ausschleusen der ersten Charge, eine zweite Charge eingebracht und schwarzverchromt. Auf diese folgen weitere Chargen. Eine "Charge" bilden insoweit eine Mehrzahl Bauteile, die in dem Bad gleichzeitig schwarzverchromt werden. Bevorzugt sind die Bauteile je Charge zueinander baugleich; sie haben dieselbe Form und wurden in gleicher Weise vorbehandelt.

[0020] In bevorzugter Ausgestaltung wird die erste und/oder die zweite und/oder die dritte und/oder die vierte wässrige Lösung zwischen dem Schwarzverchromen zweier Chargen nachdosiert, bspw. während die eine Charge ausgeschleust wird und/oder während die andere Charge eingebracht wird. Generell sind die Angaben dazu, wann nachdosiert wird, nicht dahingehend zu lesen, dass zwingend nur ausschließlich während der angegebenen Zeiträume zudosiert wird, es soll jedenfalls in einem entsprechend angegebenen Zeitraum nachdosiert werden. Umgekehrt muss dann aber nicht über den gesamten Zeitraum hinweg nachdosiert werden, sondern kann während des Zeitraums auch nur zeitweilig nachdosiert werden.

[0021] Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird während des Schwarzverchromens einer Charge nachdosiert, also während der galvanischen Abscheidung zumindest zeitweilig. Es lassen sich dann Schwarzchromschichten unter sehr konstanten Bedingungen abscheiden, was angesichts der vorstehend diskutierten Sensitivität der einzelnen Parameter von Vorteil sein kann. Das Nachdosieren während des Abscheidens kann alternativ zu oder auch in Verbindung mit einem Nachdosieren zwischen den Chargen erfolgen.

[0022] Beim Neuansatz, also noch unabhängig von ei-

nem Nachdosieren, kann das Bad bevorzugt einen Fluoridanteil zwischen 0,03 g/l und 0,2 g/l haben. Weitere vorteilhafte Untergrenzen liegen bei in der Reihenfolge der Nennung zunehmend bevorzugt mindestens 0,035 g/l, 0,04 g/l, 0,045 g/l, 0,05 g/l, 0,055 g/l bzw. 0,06 g/l; weitere vorteilhafte und davon unabhängige Obergrenzen liegen bei in der Reihenfolge der Nennung zunehmend bevorzugt höchstens 0,18 g/l, 0,16 g/l, 0,14 g/l, 0,12 g/l, 0,1 g/l, 0,095 g/l, 0,09 g/l, 0,085 g/l bzw. 0,08 g/l. Initial ist ein Chrom-III-Anteil zwischen 6 g/l und 50 g/l bevorzugt, mit weiteren bevorzugten Untergrenzen bei 8 g/l, 10 g/l, 11 g/l bzw. 12 g/l und (davon unabhängig) Obergrenzen bei 45 g/l, 40 g/l, 35 g/l, 30 g/l, 25 g/l bzw. 20 g/l.

[0023] In Verbindung mit der vorliegenden Erfindung kann insbesondere auch eine in der EP 1 876 268 B beschriebene Ultraschallreinigung von Interesse sein, um die Belastung der beschichteten Bauteile mit sechswertigen Chromionen zu verringern. Je nach Einsatzbereich und gesetzlichen Rahmenbedingungen macht die damit erfolgende Reduktion der Chrom-VI-Belastung eine Schwarzverchromung deutlich attraktiver bzw. einsetzbar, wobei zu Einzelheiten auf das zitierte Patent verwiesen werden kann.

[0024] Dieser Reinigungsschritt nach der Schwarzverchromung erfolgt bevorzugt in einer alkalischen Lösung in einem pH-Bereich zwischen 9 und 13, wobei pH-Werte unter 12 bzw. unter 11 bevorzugt sind, beispielsweise bei pH 10. Die Lösung kann optional ebenfalls Tenside enthalten. Diese verbessern die Reinigungseigenschaften, machen jedoch die Ultraschallbehandlung nicht überflüssig. Vorzugsweise erfolgt die Ultraschallbehandlung in einem Temperaturbereich zwischen 50 und 60 °C. Die Ultraschallbehandlung selbst dauert vorzugsweise mindestens 30 s. Die Ultraschallleistung kann in einem Bereich zwischen 0,5 und 2 W/l liegen.

[0025] Diese erfindungsgemäße Vorgehensweise ist für die unterschiedlichsten zu beschichtenden Oberflächen geeignet, wobei auf bevorzugte Ausgestaltungen des Verfahrens für Kunststoffoberflächen einerseits und Metalloberflächen andererseits noch näher eingegangen wird. Die Schwarzverchromung setzt eine metallische Oberfläche voraus, die in Einzelfällen, beispielsweise bei metallischen Kupferwerkstücken oder Edelstahlwerkstücken, auch in einer unbeschichteten Werkstückoberfläche selbst bestehen kann. Bevorzugt ist jedoch eine zusätzliche Metallisierung, vorzugsweise eine galvanische Metallisierung. Hier kommen besonders Nickelmetallisierungen in Betracht.

[0026] Ferner ist vorzugsweise zusätzlich vor der Schwarzverchromung eine kathodische Aktivierung der metallisierten Oberfläche vorgesehen. Eine kathodische Aktivierung verbessert die Qualität der Schwarzverchromung deutlich, vor allem führt sie zu einer geringeren Rissbildung und unterstützt damit die Reinigungsmöglichkeiten durch den erfindungsgemäßen Ultraschallreinigungsschritt. Grundsätzlich sorgt die kathodische Aktivierung der metallisierten Oberfläche vor der Schwarzverchromung auch für eine besonders effiziente Reini-

gung der Oberfläche, auch in Bezug auf aus vorhergehenden Metallisierungsschritten noch vorhandene organische Verunreinigungen. Auch dadurch bietet die kathodische Aktivierung eine besonders feinkörnige Bekeimung im Laufe der folgenden Schwarzverchromung. Dies hängt möglicherweise mit der Reduktion von Teilchen auf der Oberfläche durch die kathodische Schaltung zusammen. Jedenfalls zeigen die erfindungsgemäßen Schichten im Vergleich zu konventionellen Schichten eine gute und sogar verbesserte Abriebfestigkeit auf dem Untergrund und gleichzeitig eine deutlich verringerte Rissbildung der Schwarzverchromungsschicht.

[0027] Bei der anfänglichen Metallisierung vor der kathodischen Aktivierung handelt es sich vorzugsweise um eine galvanische Metallisierung, auch im Falle anderer Materialien als Nickel, etwa im Fall von Kupfer. Besonders bevorzugt ist eine galvanische Hochglanznickelschicht, also eine aus einem Galvanikbad mit Glanzzusätzen abgeschiedene Nickelschicht.

[0028] Die erfindungsgemäße Vorgehensweise zur Schwarzverchromung eignet sich insbesondere auch für Kunststoffoberflächen. Hier wird vorzugsweise zunächst Metall bekeimt, und zwar vorzugsweise mit Palladium. Der Bekeimung kann ein chemischer Vorbehandlungsschritt vorangestellt werden, etwa eine Sulfonierung oder eine Beizung in Chromsäurelösung.

[0029] Auf die Bekeimung folgt eine chemische Nickelbeschichtung, also eine außenstromlos abgeschiedene Nickelschicht. Diese Nickelschicht kann dann galvanisch verstärkt werden, insbesondere mit Nickel oder Kupfer. Bevorzugt sind reine galvanische Nickelschichten, also ohne Glanzzusätze im Galvanikbad, oder Kupferschichten aus saurer Galvaniklösung, d. h. auf Schwefelsäurebasis und nicht auf Cyanidbasis.

[0030] Ferner ist die erfindungsgemäße Vorgehensweise aber auch für Metalloberflächen geeignet. Als Metalle kommen hier insbesondere in Betracht: Buntmetalle, Zinkdruckguss, Leichtmetalle und Leichtmetalllegierungen, Eisen- und Stahlwerkstoffe.

[0031] Auf Metalloberflächen wird ein zunächst konventioneller Schichtaufbau vorgegeben, etwa mit einer galvanischen Metallisierung, insbesondere Kupfer, und einer dann folgenden galvanischen Hochglanzmetallisierung, insbesondere Kupferbeschichtung aus saurer Lösung oder Nickelbeschichtung. Die Hochglanzschichten haben die Funktion der Einebnung der Oberfläche. Im Folgenden wird dann weiter vorgegangen wie bereits in Zusammenhang mit den Kunststoffoberflächen erläutert; es folgt also die kathodische Aktivierung.

[0032] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft Möglichkeiten der Einstellung des Glanz- bzw. Mattheitsgrades der schwarzverchromten Oberfläche. Hier sollen von fotomatten bis hochglänzenden Schichten Spielräume geschaffen werden. Zur Einstellung bestimmter Mattheitsgrade ist hierbei vorgesehen, die anfängliche Metallisierung der Oberfläche herzustellen durch Aufbringen einer matten Nickelschicht auf eine glatte Oberfläche des Werkstücks durch galvanische Abscheidung ohne

organische Mattierungszusätze und weiterhin Aufbringen einer Sulfamatnickelschicht.

[0033] Der Grundgedanke dieses Aspekts der Erfindung besteht darin, eine matte Nickelschicht auf einer glatten Werkstückoberfläche aufzubringen und die Mattheit über die Stärke der Nickelschichten einzustellen. Dies richtet sich auf galvanische Nickelschichten, bei denen keine organischen Mattierungszusätze verwendet werden. Vielmehr kann es sich bei einer bevorzugten Ausgestaltung um eine an sich bekannte Wattsche Nickelschicht handeln, die technisch einfach und leicht beherrschbar ist.

[0034] Auf die matte Nickelschicht soll dann eine weitere Sulfamatnickelschicht aufgebracht werden. Diese hat den Vorteil und die Funktion, die mehr oder weniger kornähnliche Struktur der matten Nickelschicht etwas zu verrunden und damit etwas weniger rau und verschmutzungsempfindlich zu gestalten.

[0035] Insgesamt ergibt sich aus dem Zusammenwirken der abhängig von der Stärke der matten Nickelschicht noch durch einen mehr oder weniger ausgeprägten Restglanz in Erscheinung tretenden glatten Oberfläche auf dem Werkstück mit der durch die matte Nickelschicht verliehenen Mattheit und schließlich der erläuterten Verrundung durch die Sulfamatnickelschicht ein optisch attraktiver und vor allem gut reproduzierbarer Seidenglanz. Dieser steht in seiner optischen Qualität den bekannten Nickelschichten mit organischen Mattierungszusätzen in keiner Weise nach. Darüber hinaus lässt sich bei diesem Verfahren der Glanzgrad bzw. Mattheitsgrad durch verschiedene galvanische Parameter, insbesondere durch Behandlungszeit und/oder Stromstärke, leicht und gut einstellbar steuern. Die Notwendigkeit der Filterung der Lösungen zum Ausfiltern von organischen Mattierungszusätzen entfällt zudem. Die Verwendung an sich konventioneller Nickelschichten mit durch organische Mattierungszusätze einstellbarem Mattheitsgrad ist allerdings im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls möglich.

[0036] Die glatte Oberfläche auf dem Werkstück unter der matten Nickelschicht kann beispielsweise eine polierte Werkstückoberfläche selbst sein oder auch eine aufgebrachte Metallschicht. Wenn hier eine bevorzugte Glanznickelschicht Verwendung findet, hat diese den besonderen Vorteil, etwaige Oberflächenfehler und -störungen sehr gut einzuebnen. Sie kann also den letztlich den Glanzanteil der fertigen erfindungsgemäßen Metalloberfläche mitbestimmenden Glanz in seiner Qualität verbessern. Galvanische Prozesse für Glanznickelschichten sind allgemein bekannt und müssen hier nicht im Einzelnen dargelegt werden.

[0037] Die matte galvanische Nickelschicht wird vorzugsweise als an sich bekannte und technisch gut beherrschte Wattsche Nickelschicht aufgebracht, d. h. als galvanische Nickelschicht ohne organische Mattierungszusätze. Hierbei entsteht eine mikroskopisch knollenartige Schichtstruktur, bei der sich über die Stromstärke und/oder Beschichtungszeit die Knollengrößen und

Knollenabstände einstellen lassen, die letztlich die Mattheit bestimmen. Eine maximale Mattheit entsteht, wenn die Knollen praktisch abstandslos dicht liegen.

[0038] Die galvanische Abscheidung einer Sulfamatnickelschicht ist ebenfalls konventionell und bekannt. Die entsprechenden Lösungen enthalten Nickelsulfamat, also das Salz der Amidoschwefelsäure. Die Sulfamatnickelschicht verrundet und verstärkt zwar die erwähnte knollenartige oder in anderer Weise matte Nickelschicht etwas, ebnet sie jedoch nicht wirklich ein. Die Sulfamatnickelschicht verstärkt insbesondere auch die Korngröße, ohne an der oben mit "knollig" bezeichneten Körnigkeit Grundsätzliches zu ändern. Sie erhält also den Mattierungscharakter, erhöht evtl. den Glanz nur ein wenig, sorgt aber vor allem für eine aus Gründen der Stabilität und Belastbarkeit erhöhte Materialstärke und für eine bessere Wischempfindlichkeit bzw. bessere Schmutzabweisungseigenschaften. Die durch die Verrundung verringerte Rauheit bietet Verschmutzungen weniger Halt.

[0039] Ein besonderer Vorteil dieser Ausgestaltung liegt darin, dass durch galvanische Parameter in sehr einfacher Weise der Glanzgrad bzw. Mattheitsgrad eingestellt werden kann und sich auch nach der Schwarzverchromung in der gewünschten Weise auswirkt. Es können mit ein und demselben Grundprozess, also gleich bleibenden Lösungszusammensetzungen, identischen Bädern usw., unterschiedliche optische Eigenschaften erzeugt werden. Insbesondere kann von Charge zu Charge einfach über die Stromstärke, oder noch günstiger über die Behandlungszeit, die Mattheit eingestellt werden. Je dicker die matte Nickelschicht ist, umso höher ergibt sich der Mattheitsgrad. Dies gilt auch noch nach dem Aufbringen der folgenden Schwarzchromschicht.

[0040] Eine ökonomisch durchaus interessante Alternative besteht darin, bei der Herstellung auf bereits verchromte Teile zurückzugreifen, die dann unter der Chromschicht z. B. entsprechend der obigen Beschreibung aufgebaut sind. Solche Teile sind häufig zu sehr günstigen Kosten verfügbar. Dort kann die Chromschicht z. B. galvanisch abgenommen werden und dann die erfindungsgemäße Schwarzverchromung aufgebracht werden, vorzugsweise nach kathodischer Aktivierung. Diese kathodische Aktivierung kann (auch im obigen Prozess) in alkalischer oder saurer Lösung erfolgen, und zwar mit einem pH-Wert zwischen 11 und 13 bzw. 1 und 2. Bevorzugt ist eine Kombination, weil die alkalische kathodische Aktivierung gute Ergebnisse liefert, eine darauffolgende saure kathodische Aktivierung aber gelegentlich auftretende Schwierigkeiten mit der Verschleppung von Resten der alkalischen Lösung in das saure Schwarzverchromungsbad vermeiden hilft.

[0041] Eine besonders günstige Anwendung findet die Erfindung bei Beschichtungen von Teilen, deren Oberflächen im Innenbereich, aber auch Außenbereich, von Automobilen und anderen Fahrzeugen auftreten. Aber auch Anwendungen beispielsweise in der Medizintechnik kommen in Betracht.

[0042] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Herstellen eines schwarzverchromten Bauteils, wobei dieses in einem vorliegend offenbarten Verfahren schwarzverchromt wird.

[0043] Im Folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert, wobei die einzelnen Merkmale im Rahmen des Hauptanspruchs auch in anderer Kombination erfindungswesentlich sein können und auch weiterhin nicht im Einzelnen zwischen den unterschiedlichen Anspruchskategorien unterschieden wird.

[0044] Die zu beschichtenden Bauteile können bspw. Innenzierteile für ein Kraftfahrzeug sein, bspw. Lüfterlamellen, Schalter, Blenden oder dergleichen. Es kann sich insbesondere um Spritzgussteile, bspw. aus Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) oder auch einem anderen Kunststoff, handeln. Die Bauteile werden dann vorbehandelt, bspw. durch Beizung in Chromsäure, und nach einer Palladiumbekeimung chemisch vernickelt (mit einer Schichtdicke typischerweise kleiner 1 μm). Es folgt eine Verstärkung mit einer matten galvanischen Nickelschicht der Stärke 3 - 15 μm , gefolgt von einer galvanischen Hochglanznickelschicht zur Einebnung der Stärke 15 - 25 μm .

[0045] Kunststoffbauteile sind indes nicht obligatorisch, das erfindungsgemäße Verfahren kann selbstverständlich auch bei Metallteilen Anwendung finden. Ein Beispiel aus dem Kfz-Bereich sind Kopfstützenhaltestrebene, ebenso können aber auch Gitter (Abdeckgitter) beschichtet werden, die auch außerhalb des Kfz-Bereichs Verwendung finden können. Exemplarisch seien Abdeckungen für elektronische Geräte genannt, bspw. Abdeckgitter für Musikboxen, auch schwarzverchromte Abschirmgitter für Mikrowellenherde sind möglich.

[0046] In ihrer weiteren Behandlung unterscheiden sich das vernickelte Kunststoffbauteil und die Metallteile nicht. Im Weiteren bezieht sich das Ausführungsbeispiel mit "Bauteil" auf beide Varianten. Die Bauteile werden vor dem Schwarzverchromen kathodisch aktiviert (in wässriger Lösung von 60 g/l Natriumhydrogensulfat bei pH $\sim$ 1,8 und 3 A/dm² für 30 s). Zur Unterstützung der Reinigungs- und Aktivierungsfunktion kann die Lösung Tenside und Fluoride enthalten.

[0047] Anschließend wird in einem Bad schwarzverchromt. Für dessen Neuansatz sind entsprechende Rezepturen und Chemikalien kommerziell verfügbar, bspw. von der Firma Schlötter. Wie bereits eingangs erwähnt, wird dazu Chromsäure in Wasser gegeben ($\sim$ 450 g/l Chromsäure), und werden ferner bspw. Kaliumhexafluorosilikat und Bariumcarbonat zugegeben. Initial ist ein Chrom-III-Anteil von rund 16 g/l vorteilhaft, was durch entsprechende Zugabe von Zucker erreicht werden kann. Idealerweise wird auch der initiale Fluorid-Anteil erhöht, bspw. auf rund 0,06 g/l Fluorid. Die Stromdichte bei der Abscheidung kann bspw. bei mindestens 5 A/dm², bevorzugt mindestens 15 A/dm², liegen, mit Obergrenzen bei bspw. höchstens 40 A/dm² bzw. 25 A/dm².

[0048] Bereits vor Beginn der Beschichtung wird in einem ersten Reservoir eine erste wässrige Lösung hergestellt, indem Kaliumfluorid bis zur Sättigung in Wasser gelöst wird. In einem zweiten Reservoir wird Zucker bis zur Sättigung gelöst (zweite wässrige Lösung). In einem dritten Reservoir wird Kaliumnitrat bis zur Sättigung gelöst.

[0049] Jedes Reservoir ist über eine jeweilige Dosierpumpe an das Bad angeschlossen, sodass die jeweilige Lösung dem Bad dosiert in kleiner Menge zugeführt werden kann. Der vorliegende Gegenstand betrifft insbesondere eine Massenfertigung, bei welcher eine große Zahl Bauteile in mehreren Chargen nacheinander schwarzverchromt werden. Hierbei hat der Erfinder festgestellt, dass bereits ein vergleichsweise geringer Abfall des Fluorid- bzw. Chrom-III-Anteils nachteilig sein kann, vgl. die Beschreibungseinleitung im Einzelnen. Deshalb werden die einzelnen Lösungen über die Dosierpumpen kontinuierlich zugeführt, wird also insbesondere kontinuierlich gelöstes Kaliumfluorid und gelöster Zucker nachdosiert.

[0050] Bezogen auf einen Energieverbrauch von rund 20.000 kWh werden von der ersten und der zweiten Lösung bevorzugt jeweils rund 4 m/l nachdosiert, von der dritten Lösung etwas mehr. Letzteres ist auch insoweit nicht direkt vergleichbar, als das Löslichkeitsprodukt von Kaliumnitrat deutlich schlechter und entsprechend die dritte wässrige Lösung nicht so hoch konzentriert ist.

Patentansprüche

- Verfahren zum Schwarzverchromen von Oberflächen in einem Bad mit Chromsäure, bei welchem Verfahren
 - mit einem Salz der Fluorwasserstoffsäure eine erste wässrige Lösung hergestellt wird, und
 - dann die erste wässrige Lösung dem Bad mit der Chromsäure dosiert zugeführt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Salz der Fluorwasserstoffsäure bei der Herstellung der ersten wässrigen Lösung bis zur Sättigung gelöst wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei welchem das Salz der Fluorwasserstoffsäure Kaliumfluorid ist.
- Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem dem Bad mindestens 1 ml und nicht mehr als 10 ml der ersten wässrigen Lösung zugeführt werden, und zwar bezogen auf einen Energieverbrauch bei dem Schwarzverchromen von 1000 kWh.
- Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem

- mit einem als Feststoff verfügbaren Reduktionsmittel eine zweite wässrige Lösung hergestellt wird, und
 - dann die zweite wässrige Lösung dem Bad mit der Chromsäure dosiert zugeführt wird. 5
6. Verfahren nach Anspruch 5, bei welchem das Reduktionsmittel Saccharose ist.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, bei welchem das Reduktionsmittel beim Herstellen der zweiten wässrigen Lösung bis zur Sättigung gelöst wird. 10
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, bei welchem dem Bad mindestens 1 ml und nicht mehr als 10 ml der zweiten wässrigen Lösung zugeführt werden, und zwar bezogen auf einen Energieverbrauch bei dem Schwarzverchromen von 1000 kWh. 15
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, bei welchem die erste wässrige Lösung und die zweite wässrige Lösung jeweils mit einer eigenen Dosierpumpe zugeführt werden. 20
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem 25
- mit Kaliumnitrat eine dritte wässrige Lösung hergestellt wird, und
 - dann die dritte wässrige Lösung dem Bad mit der Chromsäure dosiert zugeführt wird. 30
11. Verfahren nach den Ansprüchen 9 und 10, bei welchem auch die dritte wässrige Lösung mit einer eigenen Dosierpumpe zugeführt wird. 35
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem
- mit Chromsäure eine vierte wässrige Lösung hergestellt wird, und 40
 - die vierte wässrige Lösung dem Bad mit der Chromsäure dosiert zugeführt wird.
13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem die Oberflächen sequenziell in mehreren Chargen schwarzverchromt werden, wobei die wässrige Lösung bzw. die wässrigen Lösungen zumindest zwischen dem Schwarzverchromen zweier Chargen dosiert zugeführt werden. 45 50
14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem die Oberflächen sequenziell in mehreren Chargen schwarzverchromt werden, wobei die wässrige Lösung bzw. die wässrigen Lösungen zumindest während des Schwarzverchromens einer jeweiligen Charge dosiert zugeführt werden. 55
15. Verfahren zum Herstellen eines Bauteils mit einer schwarzverchromten Oberfläche, wobei das Bauteil in einem Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche schwarzverchromt wird.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
 EP 18 15 3360

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	JP S56 9391 A (MINE TOMOHIRO; TAKATANI MATSUFUMI) 30. Januar 1981 (1981-01-30) * Zusammenfassung * * Seite 2, Zeilen 1-44 * -----	1,15	INV. C25D3/06 C25D3/08 C25D21/14 C25D21/18
X	WO 2017/071817 A1 (FRANZ GMBH [DE]) 4. Mai 2017 (2017-05-04) * Zusammenfassung * * Seite 1, Zeile 30 - Seite 2, Zeile 26 * * Seite 10, Zeilen 8-24 * -----	1-15	ADD. C25D3/12 C25D3/38 C25D5/12 C25D5/14 C23C18/16 C23C18/20 C23C18/30 C23C18/32 C25D5/40
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C25D C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 26. Juni 2018	Prüfer Lange, Ronny
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 18 15 3360

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten
 Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

26-06-2018

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
	JP S569391	A	30-01-1981	JP S569391 A		30-01-1981
				JP S645118 B2		27-01-1989
15	WO 2017071817	A1	04-05-2017	EP 3162919 A1		03-05-2017
				EP 3312307 A1		25-04-2018
				WO 2017071817 A1		04-05-2017
20						
25						
30						
35						
40						
45						
50						
55						

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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

- EP 1876268 B [0023]