

(19)



(11)

EP 1 995 355 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.11.2008 Patentblatt 2008/48

(51) Int Cl.:
C25D 3/08 (2006.01) **C25D 3/06** (2006.01)
C25D 5/10 (2006.01) **C25D 5/14** (2006.01)
C25D 5/34 (2006.01) **C25D 5/56** (2006.01)
C25D 11/38 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08014210.2**

(22) Anmeldetag: **24.10.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK RS

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

(74) Vertreter: **Szynka, Dirk et al
König, Szynka, Tilmann, von Renesse
Patentanwälte Partnerschaft
Sollner Strasse 9
81479 München (DE)**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
06122808.6 / 1 918 425

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 08.08.2008 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten
Anmeldung eingereicht worden.

(71) Anmelder: **Franz, Wolf-Dieter
82538 Geretsried (DE)**

(54) **Graustichige Chromoberfläche**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum graustichigen Verchromen mit einer Kombination aus einem Verchromungsschritt und einem Schwarzverchromungsschritt.

EP 1 995 355 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung graustichiger Chromoberflächen.

[0002] In vielen Anwendungsfällen werden dekorative metallische Oberflächen mit bestimmten farbigen Abstufungen eines im Grunde metallischen Erscheinungsbildes verlangt. Dabei bestehen neben den ästhetischen Anforderungen an den Glanzgrad, den Farbton und anderes häufig auch problematische Anforderungen hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit und Abriebfestigkeit. Dies gilt besonders für Automobilteile im Innenraum eines Fahrzeugs, vor allem wenn diese häufig mit der Hand angefasst werden und daher eine besondere Handschweißbeständigkeit und Abriebfestigkeit zeigen müssen.

[0003] U. a. besteht ein Bedürfnis danach, metallisch erscheinenden Oberflächen, die häufig verchromt sind, etwas graustichig zu gestalten, also gegenüber dem eigentlichen metallisch hellen und silbrigen Erscheinungsbild einer Chromoberfläche zu verdunkeln. Dies wird gelegentlich als "Titan-Look" bezeichnet.

[0004] Es wird darüber berichtet, dass hierzu bereits Beschichtungen mit dreiwertigem Chrom und einem gewissen Eisenanteil versucht worden sind. Diese haben jedoch eine bei weitem unzureichende Handschweißbeständigkeit und Abriebfestigkeit gezeigt.

[0005] Der Erfindung liegt damit das Problem zu Grunde, ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung graustichiger Chromoberflächen anzugeben, das ausreichende Schichtqualitäten, auch im Hinblick auf die Belastbarkeit, erzeugt.

[0006] Dieses Problem wird gelöst durch ein Verfahren mit den Schritten:

- Verchromen einer metallischen Oberfläche,
- Schwarzverchromen der verchromten metallischen Oberfläche.

[0007] Bevorzugte Ausgestaltungen sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben und werden im Folgenden erläutert.

[0008] Die Grundidee der Erfindung besteht in der Kombination einer Chromschicht, insbesondere Glanzchromschicht, mit einer nachfolgenden Schwarzchromschicht. Dabei soll die Schwarzchromschicht in der Dicke so eingestellt werden, dass der gewünschte Graustich erzielt wird. Es hat sich herausgestellt, dass mit dieser Kombination zweier an sich bekannter Schichten zum einen eine sehr gute Korrosions- und Abriebfestigkeit erzielt werden kann und zum anderen ein ästhetisch ansprechender und nachgefragter "Titan-Look" erreicht werden kann.

[0009] Die Verchromung kann mit einem an sich bekannten Prozess erfolgen und insbesondere eine sog. Glanzchromschicht abscheiden. Dabei handelt es sich um einen galvanischen Prozess, mit dem insbesondere

Schichtdicken von 1 - 3 μm , wie sie für diese Erfindung günstig sind, leicht erzeugt werden können. Vorteilhafte Stromdichten können im Bereich von 0,5 - 3 A/dm² liegen. Typische Behandlungszeiten (Stromzeiten) liegen zwischen 5 und 25 min. Mit solchen Prozessen lassen sich in bereits beherrschter und kontrollierter Weise qualitativ hochwertige glänzende galvanische Chromschichten abscheiden.

[0010] Vorzugsweise wird nach der Verchromung lediglich gespült, etwa in deionisiertem Wasser, und dann ohne weitere Zwischenschritte, also direkt (aber nicht notwendigerweise zeitlich sofort) mit der Schwarzverchromung begonnen.

[0011] Auch das Schwarzverchromen ist an sich bekannt und beherrscht. Als bevorzugte Rahmendaten kommen hier Schichtdicken zwischen 0,1 und 1 μm , je nach gewünschtem optischen Effekt, Stromdichten zwischen 0,5 und 10 A/dm² und galvanische Behandlungszeiten von 1 min - 5 min in Betracht.

[0012] Es wurde beobachtet, dass sich auf der Schwarzchromschicht ein Belag zeigen kann, der leicht und einfach durch mechanisches Abwischen zu entfernen ist.

[0013] Bei der Schwarzverchromung werden neben metallischem Chrom je nach Morphologie mehr oder weniger Polychromate abgeschieden. Schwarzverchromte Oberflächen enthalten darüber hinaus i. d. R. sechswertige Chromionen. Das Vorhandensein von sechswertigem Chrom ist wegen der von ihm ausgehenden Gesundheitsgefahr und den vor allem in der Automobilindustrie herrschenden Umweltverschriften (z. B. RoHS-Konformität) grundsätzlich nachteilig.

[0014] Hier hat sich eine Reinigung der schwarzverchromten Oberfläche in alkalischer Lösung mit Ultraschallbehandlung bewährt. Die Erfindung schlägt hierzu einen Ultraschallreinigungsschritt nach der Schwarzverchromung in einer alkalischen Lösung, d. h. ab pH 8, vor. Der Reinigungsschritt 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.

[0015] Der der Schwarzverchromung nachfolgende erfindungsgemäße Reinigungsschritt wird durch die Kombination der Ultraschallbeaufschlagung mit dem alkalischen pH-Wert erst effizient. Es hat sich erstaunlicherweise gezeigt, dass sowohl chemische Reinigungsschritte als auch Wärmeeinwirkung, etwa Auskochen, die Cr-VI-Belastung der Schwarzverchromungsschicht allein nicht effizient reduzieren konnten, aber die Verwendung von Ultraschall bei alkalischer Einstellung ganz

erhebliche Fortschritte bietet. Dabei kann mit dem Ultraschallreinigungsschritt die Cr-VI-Belastung auf praktisch unbedeutende Werte reduziert werden, wie sich in nachfolgenden Standardtests, etwa durch Auskochen mit Diphenylcarbazidtest, verifizieren lässt.

[0016] Ferner ist vorzugsweise zusätzlich vor der Verchromung eine kathodische Aktivierung der metallisierten Oberfläche vorgesehen. Eine kathodische Aktivierung verbessert die Qualität der Verchromung und 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 Verchromung auch für eine besonders effiziente Reinigung der Oberfläche, auch in Bezug auf aus evtl. vorhergehenden Metallisierungsschritten noch vorhandene organische Verunreinigungen. Auch dadurch bietet die kathodische Aktivierung eine besonders feinkörnige Bekeimung im Laufe der folgenden Verchromung. Dies hängt möglicherweise mit der Reduktion von Teilchen auf der Oberfläche durch die kathodische Schaltung zusammen. Jedenfalls zeigen die erfindungsgemäßen Schichten besonders mit diesem Schritt im Vergleich zu konventionellen Schichten eine gute Abriebfestigkeit auf dem Untergrund und gleichzeitig eine deutlich verringerte Rissbildung der Schwarzverchromungsschicht.

[0017] Bei der anfänglichen metallischen Oberfläche 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.

[0018] Die erfindungsgemäße Vorgehensweise 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.

[0019] 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.

[0020] 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.

[0021] Auf Metalloberflächen wird ein zunächst konventioneller Schichtaufbau vorgegeben, etwa mit einer galvanischen Metallisierung, insbesondere Kupfer, und einer dann folgenden galvanischen Hochglanzmetalli-

sierung, 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.

[0022] Die kathodische Aktivierung, und zwar sowohl auf wie oben beschichteten ursprünglichen Kunststoffoberflächen also auch Metalloberflächen, erfolgt vorzugsweise aus einer sauren Lösung, vorzugsweise bei einem pH-Wert zwischen 1 und 2. Bevorzugt sind wässrige Lösungen auf der Basis von Natriumsulfat und Schwefelsäure bzw. auf der Basis von Natriumhydrogensulfat. Die Lösung kann optional auch Tenside und/oder Fluoride enthalten. Bevorzugt sind Mengen von etwa 30 - 100 g/l, besonders bevorzugter Weise 50 - 75 g/l Natriumhydrogensulfat. In der Praxis kann eine entsprechend umgerechnete Menge Natriumsulfat gelöst werden und mit Schwefelsäure der pH-Wert eingestellt werden. Bevorzugt elektrische Parameter sind 1 - 5 A/dm² bei Behandlungszeiten in der Größenordnung von 10 - 300 s. Die Spannung wird so eingestellt, dass sich die gewünschte Stromdichte ergibt.

[0023] Der Reinigungsschritt 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.

[0024] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft Möglichkeiten der Einstellung des Glanz- bzw. Mattheitsgrades der fertigen 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.

[0025] 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.

[0026] 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.

[0027] 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.

[0028] 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. Es sind kommerzielle Lösungen verfügbar, die etwa Nickelsulfat, organische Glanzzusätze und sog. Einebner enthalten können. Geeignete Stromdichten in diesem Bereich liegen bei 1 bis 3 A/dm². Es kann ferner von Vorteil sein, unter der Glanznickelschicht schon eine glänzende Metallschicht, etwa eine Kupferschicht, vorzusehen.

[0029] 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. Hier sind Stromstärken im Bereich von 0,1 bis 2 A/dm², besser 0,1 bis 1 A/dm², bevorzugt. Die Schichtstärke der matten Schicht sollte vergleichsweise gering sein und kann zwischen 0,05 und 5 µm liegen, wobei Obergrenzen von 4 µm, 3 µm, 2 µm und besonders bevorzugter Weise 1

µm sowie Untergrenzen von 0,075 µm und besonders bevorzugter Weise 0,1 µm noch günstiger sind. Die Schichtdicke wird letztlich nach optisch/ästhetischen Gesichtspunkten bestimmt.

[0030] 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. Eine günstige Stärke für die Sulfamatnickelschicht liegt im Bereich von 5 und 20 µm, wobei eine Untergrenze von 10 bzw. eine Obergrenze von 15 µm bevorzugter sind.

[0031] 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.

[0032] Eine besonders günstige Anwendung findet die Erfindung bei Beschichtungen von Teilen, deren Oberflächen im Innenbereich von Automobilen und anderen Fahrzeugen auftreten. Hier ist wegen der Berührung durch die menschliche Haut die Cr-VI-Freiheit besonders wichtig. Ferner werden in diesem Bereich erhöhte Anforderungen an die Abriebfestigkeit von Oberflächenschichten gestellt. Aber auch Anwendungen beispielsweise in der Medizintechnik kommen in Betracht

[0033] Im Folgenden wird die Erfindung anhand konkreter Ausführungsbeispiele näher erläutert, wobei die offenbarten Merkmale auch in anderen Kombinationen erfindungswesentlich sein können.

[0034] Beispielsweise kann ein Kunststofftürinnenhandgriff oder Schaltknauf für Automobile aus glasfaser- oder mineralfaserverstärkten Polyamiden, aus ABS oder ABS-PC erfindungsgemäß beschichtet werden, indem zunächst im Falle von ABS und ABS-PC eine Beizung mit Chromsäure oder im Falle der Polyamide eine Sul-

fonierung erfolgt.

[0035] Daraufhin wird in an sich konventioneller Weise mit Palladium bekeimt und eine ebenfalls konventionelle chemische Nickelschicht der Stärke von 0,1 - 1 μm abgeschieden.

[0036] 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 . Die Glanz-Ni-Schicht 2 wird in einem Standardgalvanikprozess bei 2 A/dm² aus einer wässrigen Lösung abgeschieden, die etwa 180 g/l Ninkelsulfat, etwa 150 g/l Nickelchlorid und etwa 50 g/l Borsäure als pH-Puffer sowie bei Glanz-Ni-Bädern handelsübliche organische Glanzzusätze enthält. Beispielsweise kommt das Bad Slotonik-50 der Fa. Schlötter in Betracht.

[0037] Die Glanz-Ni-Schicht 2 hat die Aufgabe eine möglichst fehlerfreie glänzende Grundlage bereitzustellen und zeichnet sich durch ihre guten Fähigkeiten zur Einebnung anfänglich vorhandener Imperfektionen aus. Ihre Dicke ist für das nachfolgende Verfahren nicht wirklich wesentlich und hängt einerseits von der angestrebten Gesamtmaterialdicke, vor allem auch im Hinblick auf Strapazierfähigkeit, und von den einzuebnenden Oberflächenfehlern ab. Typische Größenordnungen liegen im Bereich von 10 - 30 μm .

[0038] Bei einem anderen Beispiel wird ein Metallteil, nämlich eine Kraftfahrzeugkopfstützenhalterstrebe oder auch ein Schaltknopf aus einer Aluminiumlegierung, zunächst elektrolytisch mit einer Stärke von 3 - 10 μm verkupfert. Darauf folgt eine saure Hochglanzkupferschicht der Stärke 20 - 25 μm und optional eine weitere Hochglanznickelschicht.

[0039] Mit beiden Beispielen wird dann in einer wässrigen Lösung von 60 g/l Natriumhydrogensulfat bei einem pH-Wert von etwa 1,8 kathodisch aktiviert, und zwar bei 3 A/dm² für eine Zeit von 30 s. Die Lösung enthält dabei relativ geringe Mengen an Tensiden und Fluoriden zur Unterstützung der Reinigungs- und Aktivierungsfunktion.

[0040] Die erfindungsgemäße Glanzchromschicht kann beispielsweise aus einem Bad mit einer wässrigen Lösung von sechswertigem Chrom, dreiwertigem Chrom und Sulfationen abgeschieden werden. Hierbei sind 150 - 350 g/l Cr-VI, vorzugsweise 200 - 300 g/l Cr-Cl, sinnvoll. Bei diesem Beispiel wurden 250 g/l verwendet. Sinnvolle Konzentrationen für die dreiwertigen Chromionen liegen bei 1 - 20 g/l, vorzugsweise 2 - 10 g/l und bei diesem Beispiel bei 5 g/l. Ferner können im Bereich von 0,5 - 5 g/l Sulfationen vorhanden sein, vorzugsweise zwischen 1 und 2,5 g/l, bei diesem Beispiel 1,5 g/l. Der Ansatz lässt sich leicht herstellen durch Zusatz von sechswertigem Chromoxid (CrO₃), so dass Chromsäure entsteht (H₂CrO₄). Der gewünschte Anteil daran kann durch ein Reduktionsmittel, etwa Zucker oder Oxalsäure, zu dreiwertigem Chrom reduziert werden. Die Sulfationenkonzentration wird durch Zugabe von Schwefelsäure (H₂SO₄) erzeugt.

[0041] Mit einer Stromdichte von 1,5 A/dm² kann bei einer Behandlungszeit von größenordnungsmäßig 10 min eine Schichtdicke von etwa 2 μm erzielt werden.

[0042] Daraufhin wird mit Wasser gespült.

5 **[0043]** Abschließend wird die Schwarzverchromungsschicht elektrolytisch abgeschieden, und zwar aus einem Bad von etwa 300 - 800 g/l, vorzugsweise 400 - 500 g/l, hier 450 g/l Chromsäure, etwa 5 - 10 g/l, vorzugsweise 7 - 8 g/l, hier 7,5 g/l Chrom-III-Sulfat, in der Größenordnung von 2 - 8 g/l Natrium- oder Kaliumcarbonat oder 10 -nitrat und etwa 1 g/l Hexafluorsilikat bei etwa 4 A/dm² für etwa 2 - 3 min.

[0044] Diese Schwarzverchromungsschicht hat eine Stärke von etwa 0,3 - 0,6 μm .

15 **[0045]** Der bereits erwähnte Belag auf der Schwarzchromschicht wird mit einem feuchten Lappen abgewischt, was keine besonderen Schwierigkeiten macht und völlig ausreicht.

[0046] Auf dieser Schicht sind zunächst Chrom-VI-Oxide und -polychromate vorhanden. Diese Verunreinigungen können sehr erfolgreich entfernt werden durch ein erstes einfaches Wasserbad und dann eine ultraschallunterstützte Reinigung in einer alkalischen Lösung bei pH 10 und etwa 50 - 60 °C für vorzugsweise mindestens 1 - 2 min. 20
25
Behandlungen über 5 min hinaus bringen erfahrungsgemäß keine nennenswerten Verbesserungen. Nach der Ultraschallbehandlung in der alkalischen Lösung wird wiederum ein Wasserbad durchlaufen.

[0047] Der Erfolg der Reinigung lässt sich durch einen standardmäßigen Test durch Auskochen mit Wasser und einen Diphenylcarbazon-Test des Kochwassers kontrollieren. Dabei kann z. B. auf die durch den Zentralverband Oberflächentechnik ZVO validierte Methode (ZVO-0101-UV-05) zurückgegriffen werden. Dort wird unter festgelegten Bedingungen ein Prüfteil ausgekocht und 30
35
der Cr-VI-Gehalt in der Extraktionslösung nach DIN 38405 Teil 24 bestimmt. Cr-VI oxidiert 1,5-Diphenylcarbazon zu 1,5-Diphenylcarbazon, welches mit dem entstandenen Cr-III einen violett gefärbten Komplex bildet. Die Extinktion des Farbstoffes bei 540 nm steht in linearer Beziehung zur Cr-VI-Konzentration, wobei die Auswertung über die Kalibrierungsfunktion oder über eine Vergleichslösung erfolgen kann. Bei einem Standardprüfblech von 5 cm mal 5 cm kann unter den normgemäßen Bedingungen 10 min in 130 ml Wasser ausgekocht werden. 40
45
Erfindungsgemäß lassen sich hier Werte unter 300 $\mu\text{g/l}$ Cr-VI erzielen.

[0048] Wenn in der bereits erläuterten Weise eine einstellbare Mattheit erwünscht ist, folgt auf die bereits erwähnte galvanische Hochglanznickelschicht von 15 bis 25 μm eine matte Wattsche Nickelschicht. Dies erfolgt bei einer Stromdichte von etwa 0,5 A/dm² aus einer wässrigen Lösung mit 210 g/l Ninkelsulfat, 35 g/l Nickelchlorid und 40 g/l Borsäure ohne weitere Zusätze. Der bevorzugte Schichtdickenbereich liegt zwischen etwa 0,1 und 2 μm , wobei über die Schichtdicke die Mattheit der letztlich resultierenden Schicht eingestellt wird. Bei diesem Ausführungsbeispiel werden 0,2 μm abgeschie-

den.

[0049] Diese Schichtstärke ist nur im Sinne einer Mittelwertbildung sinnvoll. Tatsächlich erfolgt das Wachstum stark körnig oder "knollenartig", wobei die einzelnen Körner mit zunehmender gemittelter Schichtdicke größer werden und abnehmende mittlere Abstände haben. Bei deutlich größeren Schichtdicken liegen die Körner letztlich dicht vor, wodurch sich eine matte Schicht ergibt, die den Glanz der darunter liegenden Glanznickelschicht nicht mehr hindurch lässt.

[0050] Im nächsten Schritt wird eine Sulfamatnickelschicht auf der Wattschen Nickschicht abgeschieden. Die Körner werden hierdurch verstärkt, die Ecken etwas verrundet und insbesondere die am Rande der Körner liegenden Nischen und Winkel ausgefüllt.

[0051] Hier wird bei einer galvanischen Stromdichte von 1 A/dm² eine 12 µm starke Schicht abgeschieden. Die wässrige Lösung enthält 36 Vol.-% 60 Gew.-%ige Nickelsulfamatlösung. Die galvanische Lösung enthält 5 g/l Nickelchlorid und 35 g/l Borsäure. In Betracht kommt beispielsweise das Bad Schlötter MS.

[0052] Hierauf kann dann die kathodische Aktivierung folgen.

[0053] Damit ist die Gesamtschicht in Folge der Eigenschaften der Cr-Oberfläche gut gegen Umwelteinflüsse geschützt und oxidationsbeständig. Sie zeigt letztlich einen grau metallischen Cr-Glanz, der hier erwünscht ist. In Folge der etwas verrundenden Eigenschaften der Sulfamat-Ni-Schicht (soweit Mattheit erwünscht) sind die Schmutzunempfindlichkeit und die Rauheit deutlich verbessert und für Anwendungen im Innenraum von Kraftfahrzeugen gut geeignet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur graustichigen Verchromung von Oberflächen mit den Schritten:

- Verchromen einer metallischen Oberfläche
- Schwarzverchromen der verchromten metallischen Oberfläche,

dadurch gekennzeichnet, dass die Schwarzverchromungsschicht eine Stärke von höchstens 0,6 µm hat und das Schwarzverchromen der verchromten metallischen Oberfläche für mindestens 1 min galvanische Behandlungszeit erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Verchromen der metallischen Oberfläche eine Chromschicht von 1 - 3 µm ergibt.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Verchromen der metallischen Oberfläche bei einer Stromdichte von 0,5 - 3 A/dm² erfolgt.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Verchromen der metallischen Oberfläche für 5 min - 25 min galvanische Behandlungszeit erfolgt.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem auf das Verchromen eine Spülung und direkt danach das Schwarzverchromen folgen.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Schwarzverchromen der verchromten metallischen Oberfläche bei einer Stromdichte von 0,5 - 10 A/dm² erfolgt.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Schwarzverchromen der verchromten metallischen Oberfläche für höchstens 5 min galvanische Behandlungszeit erfolgt.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Oberfläche nach dem Schwarzverchromen mechanisch abgewischt wird.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche mit dem Schritt:

- Reinigen der schwarzverchromten Oberfläche in alkalischer Lösung mit Ultraschallbehandlung.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die anfängliche Oberfläche eine Kunststoffoberfläche ist und dem Verchromen die Schritte vorgehen:

- Metallbekeimung, insbesondere Palladiumbekeimung,
- chemische Nickelmetallisierung der bekeimten Oberfläche,
- galvanische Metallverstärkung der Nickelschicht, insbesondere mit einer matten Nickelmetallisierung oder einer Kupfermetallisierung aus saurer Lösung.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 9, bei dem die anfängliche Oberfläche eine Metalloberfläche ist und dem Verchromen die Schritte vorausgehen:

- galvanische Metallisierung, insbesondere Kupfermetallisierung,
- galvanische Hochglanzmetallisierung der metallisierten Oberfläche, insbesondere Hochglanznickelmetallisierung oder Hochglanzkupfermetallisierung aus saurer Lösung.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche mit dem zusätzlichen Schritt:

- kathodische Aktivierung der metallischen Oberfläche vor dem Verchromung.

- 13.** Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem zum Herstellen einer seidenmatten Metalloberfläche zusätzlich folgende Schritte enthalten sind: 5
- Aufbringen einer matten Ni-Schicht durch galvanische Abscheidung ohne organische Mattierungszusätze, 10
 - Aufbringen einer matten Ni-Schicht durch galvanische Abscheidung ohne organische Mattierungszusätze auf der metallischen Oberfläche vor dem Verchromen, 15
 - Aufbringen einer Sulfamat-Ni-Schicht auf der matten Ni-Schicht und vor dem Verchromen.
- 14.** Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die anfängliche Oberfläche eine Metalloberfläche ist und ausgewählt ist aus der Gruppe aus: Buntmetallen, Zinkdruckguss, Leichtmetallen und Leichtmetalllegierungen, Eisen- und Stahlwerkstoffen. 20
- 25
- 15.** Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Werkstück ein Automobilteil ist und die graustichige Chromoberfläche eine dekorative Oberfläche des Automobilteils ist, insbesondere für den Innenraum eines Automobils. 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	US 3 642 587 A (ALLEN WILLIAM S ET AL) 15. Februar 1972 (1972-02-15) * Zusammenfassung; Ansprüche 1-11 * * Spalte 1, Zeilen 7-17 * * Spalte 2, Zeilen 40-60 * * Spalte 3; Tabelle 1 * * Spalte 4, Zeilen 1-14 * * Spalte 4, Zeile 63 - Spalte 5, Zeile 8 * -----	1,6,13, 15	INV. C25D3/08 C25D3/06 C25D5/10 C25D5/14 C25D5/34 C25D5/56 C25D11/38
X	US 3 616 303 A (CARTER WILLIAM A JR) 26. Oktober 1971 (1971-10-26) * Zusammenfassung * * Ansprüche 1-5 * * Beispiele 1-3 * * Spalte 2, Zeile 1 - Spalte 3, Zeile 35 * -----	1,2,5,6, 15	
X	US 3 838 024 A (AUSTIN L ET AL) 24. September 1974 (1974-09-24) * Spalte 2, Zeile 63 - Spalte 3, Zeile 28 * * * Spalte 3, Zeile 71 - Spalte 4, Zeile 7 * * Spalte 4, Zeilen 35-48 * * Spalte 5, Zeilen 20-75 * * Spalte 6, Zeilen 28-67 * * Beispiel II * * Zusammenfassung * -----	1,13,15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25D
X	US 5 168 015 A (SHIMIZU NOBUYOSHI [JP] ET AL) 1. Dezember 1992 (1992-12-01) * Zusammenfassung * * Ansprüche 1-3 * -----	1,15	
X	US 3 532 608 A (SERRA GUY) 6. Oktober 1970 (1970-10-06) * Zusammenfassung * * Spalte 3, Zeilen 54-71 * * Spalte 4, Zeilen 53-72 * * Spalte 5, Zeile 50 - Spalte 6, Zeile 12 * -----	1,6,7,15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
4	Recherchenort München	Abschlußdatum der Recherche 1. Oktober 2008	Prüfer Haering, Christian
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
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			

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

EP 08 01 4210

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.

01-10-2008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3642587	A	15-02-1972	KEINE
US 3616303	A	26-10-1971	KEINE
US 3838024	A	24-09-1974	CA 1034075 A1 04-07-1978
US 5168015	A	01-12-1992	US 5374488 A 20-12-1994
US 3532608	A	06-10-1970	BE 721551 A 27-03-1969 DE 1796253 A1 23-03-1972 ES 358488 A1 16-04-1970 FR 1604218 A 04-10-1971 GB 1247881 A 29-09-1971 MY 18573 A 31-12-1973 NL 6813967 A 01-04-1969

EPO FORM P0461

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