

(19)



(11)

EP 2 462 260 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
20.04.2016 Patentblatt 2016/16

(51) Int Cl.:
C25D 3/08 (2006.01) **C25D 5/00** (2006.01)
C25D 3/04 (2006.01) **C25D 21/02** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10740123.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/AT2010/000277

(22) Anmeldetag: **28.07.2010**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2011/014897 (10.02.2011 Gazette 2011/06)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG STRUKTURIERTER CHROMSCHICHTEN

METHOD FOR MANUFACTURING STRUCTURED CHROMIUM LAYERS

MÉTHODE DE FABRICATION DE COUCHES DE CHROME STRUCTURÉES

(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 SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **04.08.2009 AT 12282009**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.06.2012 Patentblatt 2012/24

(73) Patentinhaber:
• **Technische Universität Wien**
1040 Wien (AT)
• **Kronberger, Hermann**
1170 Wien (AT)
• **Wolf, Günter**
1200 Wien (AT)
• **Schubert, Martin**
2620 Ternitz (AT)

(72) Erfinder:
• **KRONBERGER, Hermann**
A-1170 Wien (AT)
• **WOLF, Günter**
A-1200 Wien (AT)
• **SCHUBERT, Martin**
A-2620 Ternitz (AT)

(74) Vertreter: **Schwarz & Partner**
Patentanwälte
Wipplingerstraße 30
1010 Wien (AT)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A2-2005/108648 DE-A1- 4 334 122
DE-A1- 4 432 512 DE-A1- 19 913 273
GB-A- 1 500 971 US-A- 3 951 759
US-A- 4 804 446

EP 2 462 260 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung strukturierter Chromschichten insbesondere für Medienkontaktf lächen, wobei die Strukturchromschicht durch galvanische Abscheidung von Chrom aus einem Elektrolyt auf ein Substrat hergestellt wird.

[0002] Zur Vermeidung von Ablagerungen werden verschmutzungsgefährdete Kontaktflächen mit leicht zu reinigenden oder farbabweisenden Beschichtungen oder Aufzügen versehen. Neben oder zusätzlich zu der Auswahl von Chrombeschichtungen mit ihren bekannten oleophoben Eigenschaften kann durch eine geeignete Oberflächenstruktur die Verschmutzungsneigung weiter verringert und der Reinigungseffekt verbessert werden.

[0003] Für andere industrielle Anwendungen sind mikrostrukturierte Prägematrizen interessant oder es werden bestimmte tribologische Eigenschaften von Maschinenelementen benötigt.

[0004] Als strukturierte Chrom- bzw. Hartchromschichten oder Strukturchromschichten werden im technischen Sprachgebrauch eine ganze Gruppe nicht näher definierter Oberflächenbeschichtungen auf Chrombasis bezeichnet, welche im Wesentlichen durch eine veränderte Oberflächenmorphologie verbunden mit einer typischen, gegenüber Glanzchrom erhöhten Oberflächenrauigkeit gekennzeichnet sind. Die einzelnen, die Rauigkeit bildenden Strukturelemente sind in den meisten Fällen bezüglich ihrer Form und Größe nicht näher definiert, liegen aber in vielen Fällen im Bereich von wenigen Mikrometern bis 100 µm.

[0005] In der Patentliteratur werden Verfahren beschrieben, bei denen die Herstellung von strukturierten Chromschichten durch gezielte Veränderungen der Stromdichte, d.h. die Anwendung unterschiedlicher Abscheidungsstromdichten in Form von Stromrampen, Stromplateaus unterschiedlicher Höhe bzw. durch Strompausen herbeigeführt wird. Solche Verfahren, welche im weitesten Wortsinn Pulstechniken darstellen, weisen erhebliche Nachteile für produktionstechnische Anlagen auf. Neben den hohen Kosten für pulsfähige Stromversorgungsanlagen stellt die Dämpfung hochfrequenter Pulse durch induktive Widerstände sowie die überproportionale Wärmeentwicklung während der (Hochstrom-) Pulsphasen (Anstieg der Verlustleistung mit dem Quadrat der Stromstärke) ein Erschwernis für die industrielle Umsetzung solcher Verfahren dar.

[0006] In der WO 2005/108648 A2 ist die Erzeugung von Strukturchrom unter Verwendung eines organischen Additivs beschrieben. In einem Ausführungsbeispiel wird ohne Zugabe von organischer Sulfonsäure nur eine glatte Hartchromschicht erzeugt.

[0007] Aus der DE 198 28 545 C1 ist es bekannt, die Strukturbildung durch Variation der Strom - Spannungskurve unter Verwendung organischer Sulfonsäuren als Additiv zu initiieren sowie einen 3- Schichtaufbau aus einer Kombination von rissfreiem Chrom, Strukturchrom und glattem Hartchrom bei jeweils geänderter Tempera-

tur und Stromdichte zu realisieren.

[0008] Die DE 43 34 122 A1 beschreibt die Herstellung von Strukturchrom mittels Stromrampen und Pausen während der Abscheidung.

[0009] Die DE 44 32 512 A1 beansprucht die Strukturchrombildung unter Verwendung von Salzen der Elemente Se und Te zur Keimbildung in Kombination mit konstanter Stromstärke.

[0010] Die DE 199 13 273 A1 beansprucht eine lineare Anpassung der kathodischen Stromdichte an die gemessene Elektrolyt- Temperatur ohne gezielte Temperaturführung. In den oben genannten Verfahren wird die Verwendung essentieller Additive zur Herstellung von Strukturchrom beschrieben.

[0011] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung strukturierter Chromschichten mit gegenüber den bekannten Chrombeschichtungen verbesserten Oberflächeneigenschaften zu schaffen.

[0012] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren mit den Merkmalen des ersten Anspruchs oder eine Oberfläche eines Druckmaschinenelementes gelöst.

[0013] Mit dem vorgeschlagenen galvanischen Abscheidungsverfahren zur Herstellung strukturierter Chromschichten für Bedruckstoff kontaktierende Flächen werden kugelkalottenförmige und hinterschneidungsfreie Strukturelemente, deren Höhe über einer Grundebene vorzugsweise gleich oder kleiner als ihr Radius ist, dadurch geschaffen, dass die Bildung der Strukturchromschicht bei konstanten Stromdichten und in einem von der Stromdichte abhängigen Temperaturbereich erfolgt und dass die Strukturbildung durch zumindest eine Temperaturänderung initiiert wird. Die Strukturbildung wird durchgeführt in einem Grenztemperaturbereich, in welchem zwei der metallischen Morphologien von metallischem Chrom koexistieren.

[0014] Die vorgeschlagene Verfahrenslösung hat folgende Vorteile:

- Aufgrund der Ausbildung gerundeter Kuppen als Strukturelemente werden empfindliche aufliegende Flächen nicht beschädigt.
- Die Oberflächentopografie weist nur offene Vertiefungen (Strukturtäler) auf, die für eine Reinigung leicht zugänglich sind.
- Die Strukturelemente weisen keine Substruktur auf, so dass keine Mikroverankerung von Ablagerungen möglich ist.
- Die Chromschicht weist eine hohe Härte und damit geringen Verschleiß auf.

[0015] Das erfindungsgemäße Verfahren ist wegen der großen Bandbreite möglicher Formen und Verteilungen der Strukturelemente bei gleichzeitig großer Schichtstärke zur Erzeugung von Funktionsschichten für vielfältige Anwendungsbereiche geeignet. Beispiele für derartige Anwendungsbereiche sind die Erzeugung von:

- Oberflächenschichten mit Rückhaltevermögen für Schmierstoffe, z.B. für Motoren- bzw. Hydraulikzylinder
- mikrostrukturierten Oberflächen für bewegte Maschinenteile mit verbessertem tribologischen Verhalten (verminderter Reibungswiderstand durch Mikroturbulenzen)
- mikrostrukturierte Oberflächenschichten mit reduziertem Benetzungsverhalten für Flüssigkeiten nach dem sog. "Lotus-Effekt"
- selbstreinigenden Oberflächen
- Oberflächen für Maschinenelemente (Walzen, Präge- und Dressierwerkzeuge) zur Herstellung von Oberflächen nach Pkt. 1-3 durch Prägevorgänge bzw. auf weichen Substraten (Metalle, Kunststoffe) bzw. durch Abdruck auf plastische Massen mit nachfolgender Aushärtung.
- Oberflächenschichten für Maschinenelemente für die Kunststoffverarbeitung mit reduzierter Anhaftung/Rückhaltevermögen für plastische Kunststoffmassen
- Schleifschichten aus Strukturchrom.

[0016] Im Folgenden soll das erfindungsgemäße Verfahren mit von beispielhaft ausgewählten Verfahrensvarianten und ihren Prozessparametern erläutert werden. Die Abbildungen stellen dabei in

- Fig.1 schematische Darstellung des Wachstums eines Strukturelementes
- Fig.2 Schliffbild einer erfindungsgemäß hergestellten Chromstruktur
- Fig.3 Existenzbereiche der Morphologien A und B
- Fig.4 schematische Darstellung eines Querschnittes der Strukturchromschicht
- Fig.5: Abbildung der Laboranlage zur galvanischen Abscheidung
- Fig.6: nach Ausführungsbeispiel 1 gebildete Strukturchromschicht
- Fig.7: nach Ausführungsbeispiel 2 gebildete Strukturchromschicht
- Fig.8: nach Ausführungsbeispiel 3 gebildete Strukturchromschicht
- Fig.9: nach Ausführungsbeispiel 4 gebildete Strukturchromschicht
- Fig.10: nach Ausführungsbeispiel 5 gebildete Strukturchromschicht
- Fig.11: nach Ausführungsbeispiel 6 gebildete Strukturchromschicht
- Fig.12: nach Ausführungsbeispiel 7 gebildete Strukturchromschicht
- Fig.13: nach Ausführungsbeispiel 8 gebildete Strukturchromschicht

dar.

[0017] Das erfindungsgemäße Verfahren geht von folgenden Erkenntnissen aus:

- Die Bildung von Strukturchrom ist im Gegensatz zur vorstehend genannten Patentliteratur auch unter Anwendung konstanter Stromdichten in einem weiten Bereich erzielbarer Rauigkeitswerte und Oberflächenmorphologien möglich.
- Für die Bildung von Strukturchrom ist eine Mindeststromdichte erforderlich, welche der

[0018] Mindeststromdichte bei der konventionellen Hartchromabscheidung entspricht.

- Die Abscheidung von Hartchromschichten zeigt eine ausgeprägte Temperaturempfindlichkeit.
- Die Bildung der strukturbildenden Elemente erfolgt bei vorgegebener Stromdichte in einem sehr engen Temperaturbereich und kann durch eine gezielte Temperaturänderung (Störung) ausgelöst werden.
- Die Größe, Verteilung und Form der Strukturelemente kann über eine gezielte Temperaturführung gesteuert werden.

[0019] Das vorgeschlagene Verfahren der Strukturbildung der auf einem Substrat galvanisch abgeschiedenen Chromschichten beruht auf der Erkenntnis von der Existenz zweier Schichtmorphologien, hier als A und B bezeichnet (Fig.1,2), welche bei unterschiedlichen Abscheidungstemperaturen gebildet werden und die sich hinsichtlich ihrer Härte und Wachstumsgeschwindigkeit wesentlich unterscheiden. Die Wachstumsgeschwindigkeit der weichen Morphologie A ("Niedertemperatur") beträgt bis zum Zweifachen der Wachstumsgeschwindigkeit von konventionellem Hartchrom (Morphologie B).

[0020] Die Existenzbereiche für die beiden Morphologien A, B sind beispielhaft für ein konventionelles Hartchrombad mit bekannter einfacher Badchemie (selbstregulierendes SRHS-Bad, 50-300g/l CrO₃) im Stromdichte-Temperaturbereich zwischen 30-45°C bzw. 15-130 A/dm² in Fig. 3 wiedergegeben.

[0021] Die Versuche zur Bildung der erfindungsgemäßen Strukturchrombeschichtung wurden teilweise in einer Laborbeschichtungsanlage (Fig.5) mit einem Anodenkorb von 300 mm Durchmesser und einer Höhe von 135mm mit einer Stromversorgung von 200A Gleichstrom durchgeführt. Das Elektrolytvolumen betrug in der Laboranlage ca. 20 Liter. Strom und Spannungsmessgeräte waren in die Stromversorgung integriert. Die Elektroden waren mit einer Wasserkühlung ausgestattet. Eine Temperaturmessung erfolgte mit Thermoelementen.

[0022] Ein weiterer Teil der Beschichtungsversuche wurde in einer konventionellen industriellen Beschichtungsanlage mit 12 m³ Elektrolytvolumen und ebenfalls rotationssymmetrischer Anordnung der Bleianoden (Korb) mit 4m Elektrodenlänge durchgeführt.

[0023] Die Stromversorgung erfolgte mit 13 kA und integrierter Messdatenerfassung von Strom, Spannung und Elektrolyttemperatur.

[0024] Als Elektrolyte wurden sogenannte "selbstregulierende" Hartchrombäder einfachster Zusammensetzung

zung verwendet.

[0025] Der Elektrolyt für herkömmliche und auch Hartverchromungen besteht in bekannter Weise aus destilliertem Wasser, Chromtrioxid und Zuschlagstoffen. Ein bei technisch relevanten galvanischen Bädern notwendiger Zusatzstoff ("Katalysator") ist häufig SO_4^{2-} , meist in Form von Schwefelsäure oder einem geeignetem Salz der Schwefelsäure, z.B. Strontiumsulfat. Dieses Sulfat ist als Katalysator nur indirekt an der Chromabscheidung beteiligt und wird daher praktisch nicht verbraucht. Der Sulfatgehalt ("Katalysator") wurde durch einen Überschuss an Strontiumsulfat konstant gehalten.

[0026] Nach der Elektrolytherstellung wurde eine gewisse Zeit mit einem Probekörper als Kathode elektrolysiert, da sich die Oberfläche der aus einer für diese Zwecke gebräuchlichen, handelsüblichen Bleilegierung bestehenden Anode erst chemisch formieren musste.

[0027] Die Beschichtungseinrichtungen waren mit Badheizung/-kühlung, Badumwälzung, Rühreinrichtung, temperierbarer Kathode und Stromversorgungseinrichtung ausgestattet.

[0028] Die Konzentrationsangaben (g/l) beziehen sich auf CrO_3 .

[0029] Auf den bekannten Abscheidemechanismus von Chrom aus galvanischen Bädern wird hier nicht näher eingegangen, sondern lediglich auf die EP 1 565 596 B1, insbesondere Abs.0014 bis 0019 und 0022, verwiesen.

[0030] Die gebildeten Chromstrukturen stehen in engem Zusammenhang zur Abscheidungstemperatur. Die Strukturierung erfolgt in einem sehr engen Temperaturfenster bezüglich der Oberflächentemperatur des Substrates an der Phasengrenze zwischen Kathode und Elektrolyt.

[0031] Die Ausbildung der erfindungsgemäßen Chromstruktur ist auch mit anderen Badzusammensetzungen, Stromdichten oder Temperaturbereichen möglich (siehe Ausführungsbeispiel 7), jedoch ist die Grenze der Existenzbereiche der zwei Morphologien A, B dann eine andere und zweckmäßigerweise durch Vorversuche zu ermitteln (z.B. durch eine Kombination von Hull-Zellen-Versuchen im angestrebten Temperatur/Stromdichtebereich mit Härtemessungen).

[0032] Der strukturbildende Prozess hängt wesentlich davon ab, dass innerhalb eines sehr engen Temperaturintervalls zu beiden Seiten der Morphologiegrenze beide Morphologien A, B parallel gebildet werden.

[0033] Durch die Differenz der Wachstumsgeschwindigkeit zwischen beiden Morphologien A, B kommt es in der Folge innerhalb dieses Koexistenzintervalls zur Ausbildung von lokal unterschiedlichen Wachstumsfronten, die letztlich die erfindungsgemäße Strukturierung der Oberfläche bewirken.

[0034] Die erfindungsgemäße Chromstruktur entsteht somit durch eine Einbettung der schneller wachsenden Morphologie A in der langsamer wachsenden Morphologie B.

[0035] Mit der genauen Kenntnis der Temperaturgren-

ze für die Existenzbereiche dieser beiden Morphologien A, B wird die jeweils gewünschte Chromstruktur durch gezieltes Einhalten oder ein- bzw. mehrmaliges Über- bzw. Unterschreiten des Temperaturintervalls an der Morphologiegrenze A-B (Grenztemperatur) herbeigeführt.

[0036] Die Strukturbildung erfolgt in einem engen Temperaturbereich von 2-4°C (2-4 K) um eine Grenztemperatur, welcher den Koexistenzbereich der zwei Morphologien A, B des metallischen Chroms markiert.

[0037] Die Verteilung und Form der gebildeten Strukturelemente wird durch die Verweildauer im Bereich der Grenztemperatur oder zeitliche Abfolge des Durchschreitens des Grenztemperaturbereiches gesteuert.

[0038] Die Einstellung bzw. Änderungen der Oberflächentemperatur des Substrates, auf welchem sich die Strukturchromschicht abscheidet, erfolgt entweder durch direkte Temperierung (Thermostatisierung) des Substrates (Werkstückes) oder indirekt durch Temperierung des Elektrolyten, vorzugsweise durch Mischen von Elektrolyten unterschiedlicher Temperatur, wobei der Wärmeeintrag durch die elektrische Verlustleistung insbesondere bei hohen Stromdichten zu berücksichtigen ist.

[0039] Im Gegensatz zu bekannten Strukturbildungsverfahren ist damit eine hohe Variationsbreite der Oberflächenstrukturierung hinsichtlich Größe, Form und Verteilung der Strukturelemente möglich.

[0040] Ausführungsbeispiele für das erfindungsgemäße Verfahren:

Beispiel 1 (Fig.6):

[0041]

Elektrolyt: SRHS-Bad 200[g/l]

Stromdichte: 50[A/dm²]

Abscheidungsdauer: 11 min.

Temperaturverlauf: 2 min. 43-44 °C , 1 min. 26°C , dann 8 min bei 43-44 °C

Oberflächenrauigkeit: $\text{RPc } 256 \text{ cm}^{-1}$, $\text{Rz } 8,64 \text{ }\mu\text{m}$, $\text{Ra } 1,378 \text{ }\mu\text{m}$.

Beispiel 2 (Fig.7):

[0042]

Elektrolyt: SRHS-Bad 200[g/l]

Stromdichte: 50[A/dm²]

Abscheidungsdauer: 11 min.

Temperaturverlauf:

4 min bei 43-44 °C , 1 min bei 24-28°C , 6 min bei 43-44 °C beschichtet.

Rauigkeit: $\text{RPc } 238 \text{ cm}^{-1}$, $\text{Rz } 8,21 \text{ }\mu\text{m}$, $\text{Ra } 1,754 \text{ }\mu\text{m}$.

Beispiel 3 (Fig. 8) :**[0043]**

Elektrolyt: SRHS-Bad 200[g/l]
 Stromdichte: 50[A/dm²]
 Abscheidungsdauer: 11 min.
 Temperaturverlauf:

2 min bei 43-44 °C , 1 min bei 24-28°C , 2 min
 bei 43-44 °C, 1 min bei 24-28°C, 2 min bei 43-44
 °C , 1 min bei 24-28°C, 2 min bei 43-44 °C be-
 schichtet.

Rauigkeit: RPc 279 cm⁻¹, Rz 7,21 µm, Ra 1,170 µm.

Beispiel 4 (Fig.9):**[0044]**

Elektrolyt: SRHS-Bad 200[g/l]
 Stromdichte: 80[A/dm²]
 Abscheidungsdauer: 60 min.
 Temperaturverlauf: Kontinuierliche Änderung über
 60 min von 39,5 bis 42,5 °C.
 Rauigkeit: RPc 100 cm⁻¹, Rz 34,4 µm, Ra 6,36 µm.

Beispiel 5 (Fig.10):**[0045]**

Elektrolyt: SRHS-Bad 200[g/l]
 Stromdichte: 50[A/dm²]
 Abscheidungsdauer: 60 min.
 Temperaturverlauf: Kontinuierliche Änderung über
 60 min von 39 bis 40 °C.
 Rauigkeit: RPc 67 cm⁻¹, Rz 30 µm, Ra 4,38 µm.

Vergleichsbeispiel 6 (Fig.11):**[0046]**

Elektrolyt: SRHS-Bad 200[g/l]
 Stromdichte: 300 [A/dm²]
 Abscheidungsdauer: 60 min.
 Temperaturverlauf: Konstant 40°C.
 Rauigkeit: nicht erfasst

Vergleichsbeispiel 7 (Fig. 12):**[0047]**

Elektrolyt: SRHS-Bad 50[g/l]
 Stromdichte: 27 [A/dm²]
 Abscheidungsdauer: 60 min.
 Temperaturverlauf: Konstant 9°C.
 Rauigkeit: RPc 132,5 cm⁻¹, Rz 16,8 µm, Ra 3,07 µm.

Beispiel8 (Fig.13):**[0048]**

5 Elektrolyt: Standard Chrombad, nicht selbstregulie-
 rend 250[g/l] CrO₃, 1% Sulfat
 Stromdichte: 57 [A/dm²]
 Abscheidungsdauer: 50 min.
 Temperaturverlauf: Kontinuierlich steigend von 38
 auf 45°C.
 Rauigkeit: RPc 100 cm⁻¹, Rz 50 µm

[0049] Mit dem beschriebenen Verfahren wird auf ei-
 nem Substrat eine Raustruktur mit gerundeten Erhebun-
 gen (Kuppen) gebildet, die Kugelsegment- bzw. Kugel-
 abschnitts- oder Kugelkalottenform aufweisen, die sich
 mit einer Höhe h über einer Grundebene der Struk-
 turchromschicht erheben, die vorzugsweise kleiner als
 ihr Radius R oder höchstens gleich dem Radius R ist.

20 **[0050]** Die gerundeten Strukturelemente besitzen glat-
 te Kuppen oder aus kleineren Kugelkalotten zusammen-
 gesetzte Kuppen.

[0051] Wie den Ausführungsbeispielen in Fig.5-13 ent-
 nehmbar ist, sind die Strukturelemente vorzugsweise oh-
 25 ne Spaltenbildung zueinander beabstandet angeordnet
 oder grenzen aneinander an und weisen keine Substruk-
 turen, Poren oder sich zur Schichtoberfläche verjüngen-
 de Spalten auf. Die offene Schichtstruktur weist daher
 ausgezeichnete Reinigungseigenschaften auf.

30 **[0052]** Die Abscheidung der erfindungsgemäßen
 Strukturchromschichten aus galvanischen Bädern kann
 mit oder ohne Zusatz von organischen Additiven erfol-
 gen.

[0053] Die Strukturchromschicht wird in Abhängigkeit
 35 vom zu beschichtenden Substrat direkt oder mit zumin-
 dest einer der bekannten funktionellen Zwischenschich-
 ten (Fig.4) auf das Substrat aufgebracht.
 Die Chromstruktur kann vorteilhaft zusätzlich mit einer
 Glattchromschicht konformal, d.h. geringe konstante
 40 Schichtdicke ohne Einebnungseffekt, überzogen sein.
 Glattchrom weist eine besondere Härte und damit Ver-
 schleißfestigkeit auf.

Aufstellung der verwendeten Bezugszeichen

45

[0054]

h Höhe
 R Radius
 50 A Morphologie A
 B Morphologie B

Patentansprüche

55

1. Verfahren zur Herstellung strukturierter Chrom-
 schichten, insbesondere für Medienkontaktflächen,
 wobei die Strukturchromschicht durch galvanische

Abscheidung von Chrom aus einem Elektrolyt auf ein Substrat hergestellt wird,
dadurch gekennzeichnet, dass die Bildung der Strukturchromschicht

- bei konstanten Stromdichten und
- in einem von der Stromdichte abhängigen Temperaturbereich erfolgt

und dass die Strukturbildung durch zumindest eine Temperaturänderung initiiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bildung der Strukturchromschicht im Bereich einer von der Stromdichte abhängigen Grenztemperatur erfolgt, bei welcher zwei der Morphologien (A, B) von metallischem Chrom koexistieren, und dass die Strukturbildung durch zumindest eine Temperaturänderung im Bereich der Grenztemperatur initiiert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass**, die Temperaturänderung unter vorgegebener, konstanter Badtemperatur als einmalige, initiale Einstellung der Oberflächentemperatur unter dem Einfluss der auftretenden elektrischen Verlustleistung erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Strukturbildung in einem Temperaturbereich von 2-4°C um eine Grenztemperatur zwischen 30°C und 50°C, vorzugsweise zwischen 39 und 45°C, in konventionellen Hartchrombädern bei 15-130A/dm² erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Strukturbildung entweder durch ein einziges oder mehrfaches Über- oder Unterschreiten der Grenztemperatur initiiert wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperaturänderung zur Strukturbildung durch eine einzige oder wiederholte kurzzeitige Änderung der Oberflächentemperatur des Substrates herbeigeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Einstellung oder Änderungen der Oberflächentemperatur entweder direkt durch Temperierung des Substrates oder indirekt durch Temperierung des Elektrolyten, vorzugsweise durch Mischen von Elektrolyten unterschiedlicher Temperatur, erfolgt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Form und Verteilung der Strukturelemente durch die Verweildauer im Bereich der Grenztemperatur

oder zeitliche Abfolge des Durchschreitens des Bereiches der Grenztemperatur und die Größe der Strukturelemente bei konstanter Stromdichte durch die Abscheidungsdauer gesteuert wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** gerundete Strukturelemente, vorzugsweise kugelkalottenförmige Strukturelemente mit glatten Kuppen oder mit aus Kugelkalotten zusammengesetzten Kuppen, geschaffen werden, deren Höhe (h) über einer Grundebene der Strukturchromschicht gleich oder kleiner ist als ihr Radius (R).
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abscheidung der Strukturchromschichten aus galvanischen Bädern mit Zusatz von organischen Additiven erfolgen kann.
11. Oberfläche einer Medienkontaktfläche, **gekennzeichnet durch** eine Strukturchromschicht, welche in einem Verfahren nach Anspruch 8 oder 9 hergestellt ist.

Claims

1. A method for producing structured chromium layers, in particular for media contact surfaces, wherein the structured chromium layer is formed through galvanic deposition of chromium from an electrolyte onto a substrate,
characterized in that the formation of the structured chromium layers is realized
 - at constant current densities and
 - in a temperature range dependent on current density
 and that the structure formation is initiated by at least one temperature change.
2. A method according to claim 1, **characterized in that** the formation of the structured chromium layer is realized in the range of a threshold temperature dependent on current density, at which two of the morphologies (A, B) of metallic chromium co-exist, and that the formation of the structure is initiated by at least one temperature change in the range of the threshold temperature.
3. A method according claim 1, **characterized in that** the temperature change is realized at a predetermined and constant bath temperature as a single initial adjustment of the surface temperature under the influence of the electric power loss occurring.

4. A method according to claim 2 or 3, **characterized in that** the formation of the structure is realized in a temperature range of 2-4°C by a threshold temperature between 30°C and 50°C, preferably between 39 and 45°C, in conventional hard chromium baths at 15-130 A/dm². 5
5. A method according to claim 2 or 3, **characterized in that** the formation of the structure is initiated by exceeding or falling below the threshold temperature either once or several times. 10
6. A method according to claim 5, **characterized in that** the temperature change for the formation of the structure is caused by a single or repeated short-term change of the surface temperature of the substrate. 15
7. A method according to claim 6, **characterized in that** the adjustment or changes of the surface temperature are realized either directly by controlling the temperature of the substrate or indirectly by controlling the temperature of the electrolyte, preferably by mixing electrolytes having different temperatures. 20
8. A method according to any of the preceding claims 1 to 7, **characterized in that** the shape and the distribution of the structured elements is controlled by the dwell time in the range of the threshold temperature or by the temporal sequence of the passage through the range of the threshold temperature and by the size of the structured elements at a constant current density through the duration of deposition. 25
9. A method according to any of the preceding claims 1 to 8, **characterized in that** rounded structured elements, preferably spherical structured elements having smooth caps or spheres made of assembled caps, are produced, the height (h) thereof being smaller than or equal to the radius (R) thereof on a datum plane of the structured chromium layer. 30
10. A method according to any of the preceding claims 1 to 9, **characterized in that** the deposition of the structured chromium layers may be realized from galvanic baths with the addition of organic additives. 35
11. A surface of a media contact surface, **characterized by** a structured chromium layer, which is produced in a method according to claim 8 or 9. 40

Revendications

1. Procédé pour la fabrication de couches de chrome structurées, en particulier pour des surfaces de contact avec des milieux, dans lequel la couche de chrome structurée est fabriquée par déposition galvanique 45

que de chrome depuis un électrolyte sur un substrat, **caractérisé en ce que** la formation de la couche de chrome structurée a lieu

- à des densités de courant constantes, et
- dans une plage de température dépendante de la densité de courant,

et **en ce que** la formation de structure est initialisée par au moins une modification de température.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la formation de la couche de chrome structurée a lieu dans la zone d'une température limite dépendante de la densité de courant, à laquelle existent deux des morphologies (A, B) de chrome métallique, et **en ce que** la formation de structure est initialisée par au moins une modification de température dans la région de la température limite.
3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la modification de température a lieu, sous une température de bain constante prédéterminée, comme un réglage initial unique de la température de surface sous l'influence de la puissance de perte électrique qui se produit.
4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, **caractérisé en ce que** la formation de structure a lieu dans une plage de température de 2 à 4°C autour d'une température limite entre 30°C et 50°C, de préférence entre 39 et 45°C, dans des bains de chrome dur traditionnels à une densité de courant de 15 à 130 A/dm².
5. Procédé selon la revendication 2 ou 3, **caractérisé en ce que** la formation de structure est initialisée par un dépassement ou par un passage au-dessous de la température limite soit unique soit multiple.
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la modification de température pour la formation de structure est provoquée par une brève modification unique ou multiple de la température de surface du substrat.
7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** le réglage ou les modifications de la température de surface a/ont lieu soit directement par température du substrat soit indirectement par température de l'électrolyte, de préférence par mélange d'électrolytes de températures différentes.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes 1 à 7, **caractérisé en ce que** la forme et la répartition des éléments de structure sont commandées par le temps de séjour dans la zone de la température limite ou par la succession temporelle de la traversée de

la zone de la température limite, ou encore par la taille des éléments structurés avec une densité de courant constante sur la durée de déposition.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes 1 à 8, **caractérisé en ce que** l'on produit des éléments structurés arrondis, de préférence des éléments structurés en forme de calotte sphérique avec des dômes lisses ou avec des dômes composés de calottes sphériques, dont la hauteur (h) au-dessus d'un plan de base de la couche de chrome structuré est égale ou inférieure à leur rayon (R). 5
10

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes 1 à 9, **caractérisé en ce que** la déposition des couches de chrome structuré peut avoir lieu à partir de bains galvaniques avec apport d'additifs organiques. 15

11. Surface d'une face de contact avec des milieux, **caractérisée par** une couche de chrome structurée qui a été fabriquée dans un procédé selon la revendication 8 ou 9. 20

25

30

35

40

45

50

55

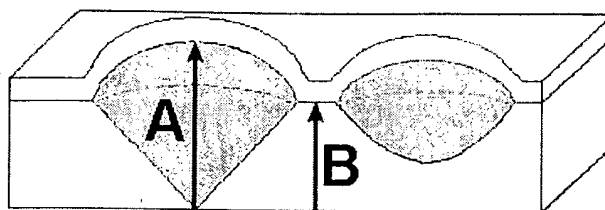


Fig. 1

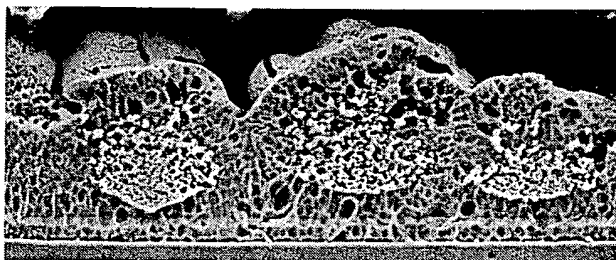
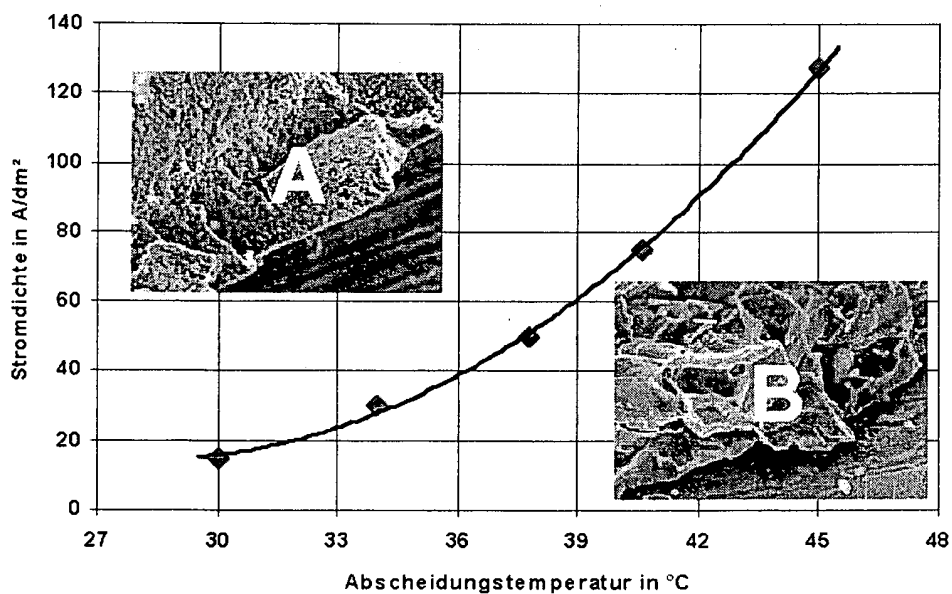


Fig. 2

Die Morphologien A und B:

$$y = 0,4011x^2 - 22,673x + 335,03$$

Stromdichte = y, Abscheidungstemperatur = x
 $R^2 = 0,9991$



Stromdichte in A/dm ²	15	30	50	75	127,5
Abscheidungstemperatur in °C	30,0	34,0	37,8	40,6	45,0

Fig. 3

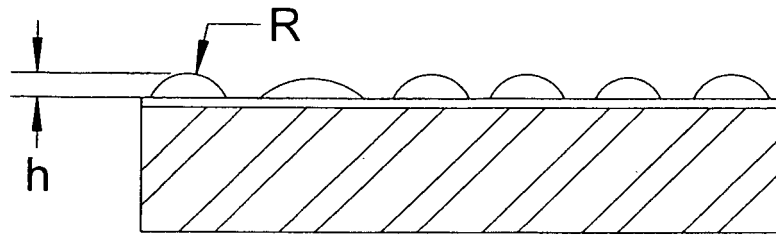


Fig. 4

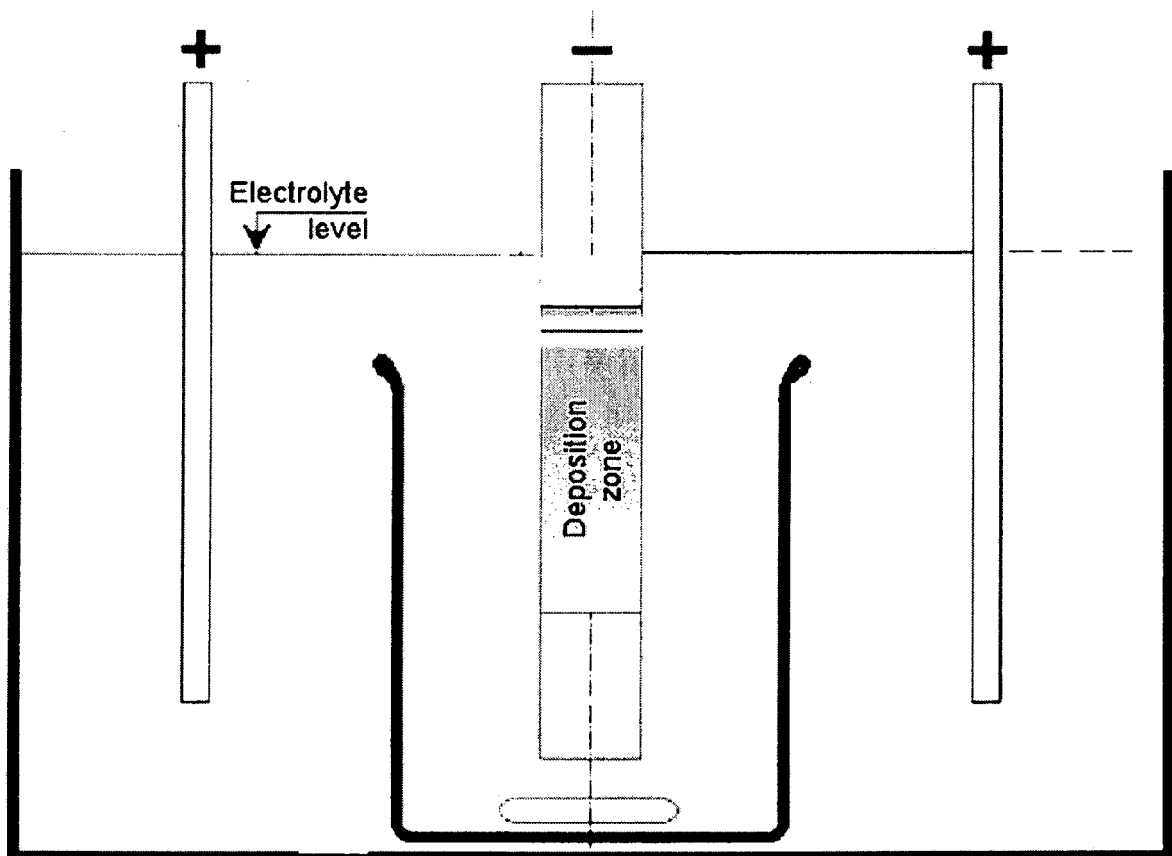


Fig. 5

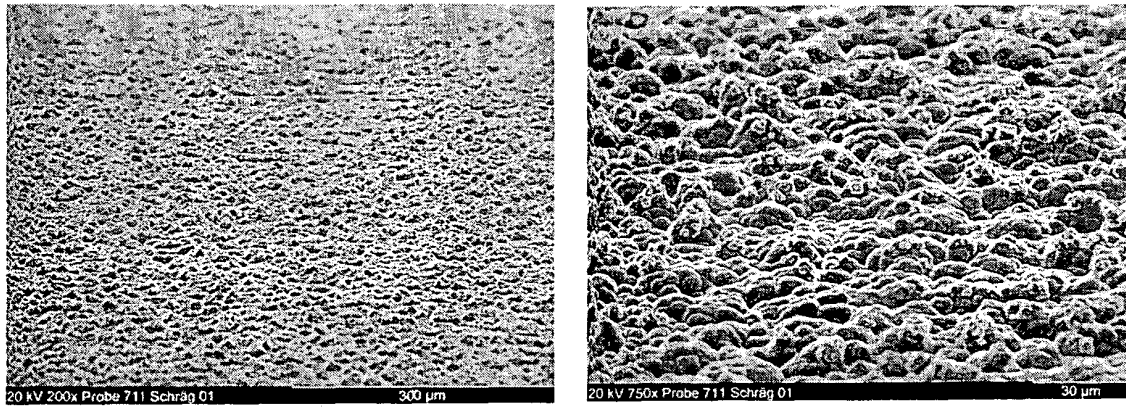


Fig. 6

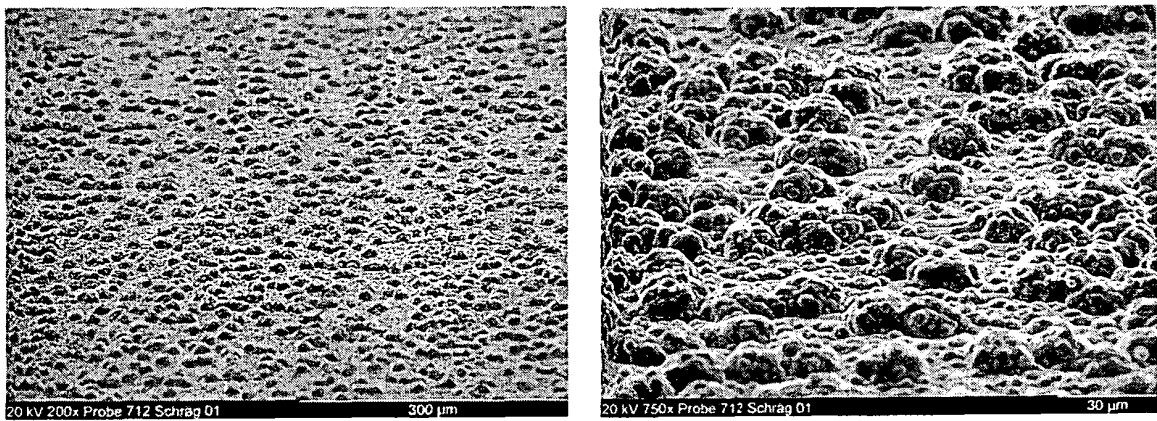


Fig. 7

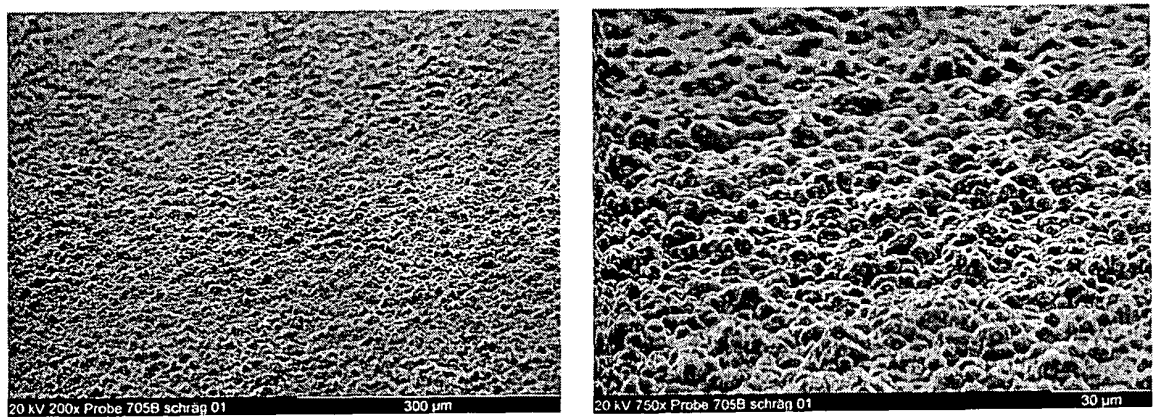


Fig. 8

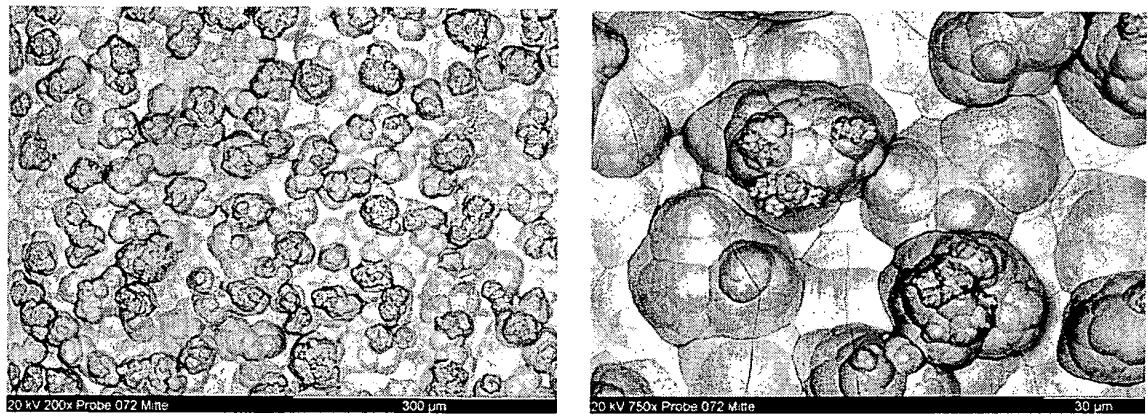


Fig. 9

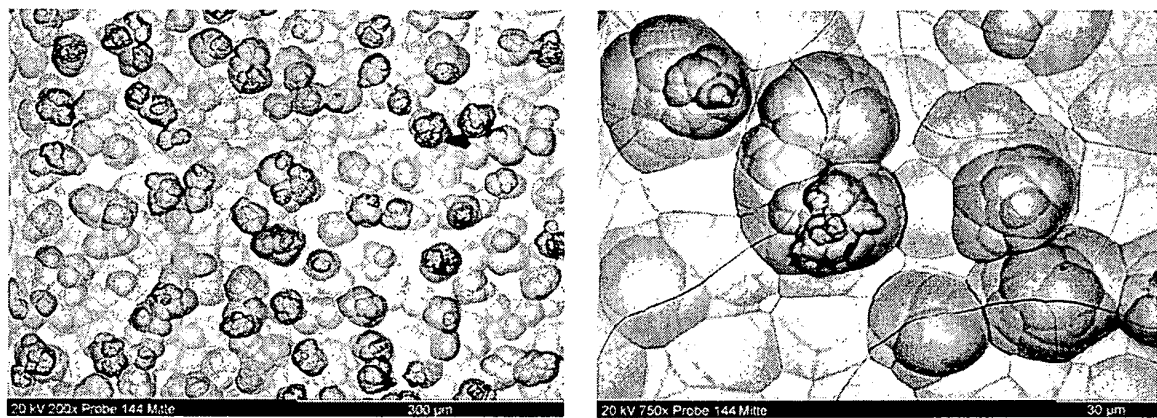


Fig. 10

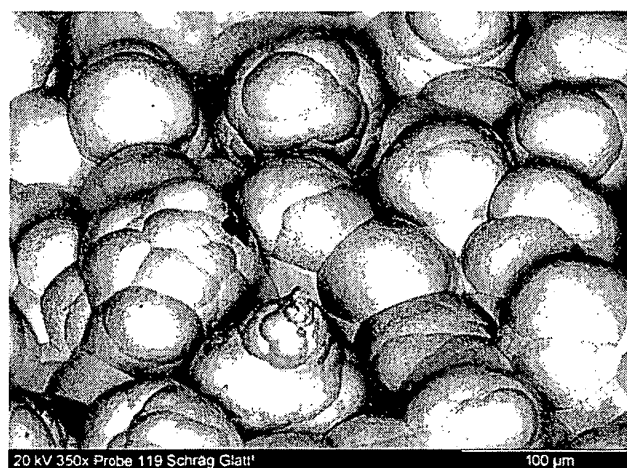


Fig. 11

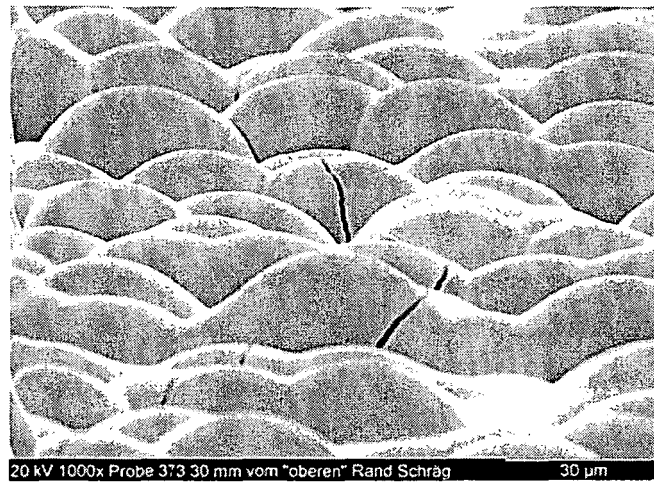


Fig. 12

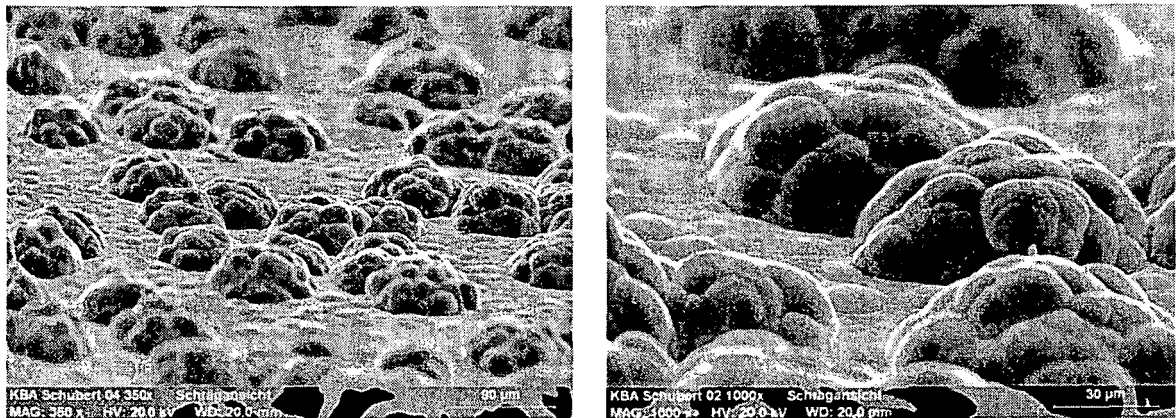


Fig. 13

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

- WO 2005108648 A2 [0006]
- DE 19828545 C1 [0007]
- DE 4334122 A1 [0008]
- DE 4432512 A1 [0009]
- DE 19913273 A1 [0010]
- EP 1565596 B1 [0029]