



(11)

EP 2 635 724 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
17.12.2014 Patentblatt 2014/51

(51) Int Cl.:
C25D 3/06 ^(2006.01) **C25D 3/10** ^(2006.01)
C25D 17/10 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11779627.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2011/069144

(22) Anmeldetag: **31.10.2011**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2012/059473 (10.05.2012 Gazette 2012/19)

(54) **VERFAHREN ZUR ABSCHIEDUNG VON HARTCHROM AUS CR(VI)-FREIEN ELEKTROLYTEN**
PROCESS FOR ELECTROPLATING HARD CHROMIUM FROM A CR(VI) FREE ELECTROLYTE
PROCÉDÉ DE PLACAGE DE CHROME DUR À PARTIR D'UN ÉLECTROLYTE SANS CR(VI)

(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

(30) Priorität: **04.11.2010 AT 18172010**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.09.2013 Patentblatt 2013/37

(73) Patentinhaber:
• **Technische Universität Wien**
1040 Wien (AT)
• **CEST Kompetenzzentrum für Elektrochemische Oberflächentechnologie GmbH**
2700 Wiener Neustadt (AT)

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

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 088 192 GB-A- 1 368 747
US-A- 3 917 517 US-A- 4 054 494

EP 2 635 724 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 galvanischen Abscheidung von Hartchrom auf einem Substrat aus einer Elektrolytlösung enthaltend Cr(II) oder Mischungen aus Cr(II) und Cr(III) sowie Halogenide.

[0002] Hartchrom wird als Verschleiß- und Korrosionsschutz nach derzeitigem Stand der Technik in hohen Schichtstärken nahezu ausschließlich aus Chromsäureelektrolyten hergestellt. Je nach Abscheidungsbedingungen werden dabei Härten zwischen 800 und 1150 HV_{0,1} erzielt. Eine weitere Steigerung der Härte kann bei konventionellem Hartchrom nur durch Nachbehandlung erzielt werden. Wegen des karzinogenen Potentials von Cr(VI)-Verbindungen und daraus resultierender Einschränkungen, wie z.B. der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH-Verordnung), sind verstärkte Bestrebungen im Gange, nicht nur Produkte, sondern auch Herstellungsprozesse Cr(VI)-frei zu gestalten. Betroffen davon sind insbesondere die Luftfahrt- und Automobilindustrie inkl. deren Zulieferindustrien.

[0003] Trotz erheblicher Forschungsanstrengungen ist die Abscheidung von Hartchrom aus Cr(III)-elektrolyten in Schichtstärken >50 µm bisher nicht zufrieden stellend gelöst. Unter anderem wurden wegen der angestrebten Vermeidung von unerwünschten Anodenreaktionen für die Verwendung dimensionsstabiler (Gas entwickelnder) Elektroden in der Literatur Abscheidungen vorwiegend aus Sulfatelektrolyten vorgeschlagen, häufig unter Verwendung von Additiven.

[0004] Die GB 1 488 381 und die GB 1 144 913 sehen die Verwendung von Dimethylformamid (DMF), die US 4,107,004 die Verwendung von Hypophosphit vor. Die Abscheidung von dünnen Cr-Schichten für dekorative Zwecke erfolgt häufig aus Formiat- Oxalat- bzw. Maleat-basierten Cr(III) Elektrolyten mit Glyzin als Additiv.

[0005] In der US 4,804,446 wird ein Elektrolyt basierend auf CrCl₃ mit Zusätzen von Borsäure (als Puffer), KBr (als Leitsalz) sowie verschiedenen organischen Säuren (Ameisensäure, Glykolsäure und Zitronensäure) bzw. deren Na- oder K-Salzen offenbart.

[0006] Die WO 2007/115030 A1 beschreibt die Chromabscheidung aus dreiwertigen Chromsulfat/Chlorid-Elektrolyten. Die veröffentlichte US-Patentanmeldung. 2008/0169199 A1 beschreibt die Verwendung eines dreiwertigen Chromelektrolyten auf Basis von Sulfat und/oder Chlorid mit verschiedenen Bromiden als Additiven.

[0007] Die Hauptnachteile der bisher beschriebenen Verfahren im Vergleich zur Abscheidung von Hartchrom aus konventionellen sechswertigen Elektrolyten liegen zumeist in einer gelingen maximalen Schichtdicke d (meist d < 15 µm) sowie mangelhafter Schichtqualität oder Haftfestigkeit etc. begründet. Sulfatbasierte Elektrolyte weisen häufig den Nachteil einer - für Cr(III)-Elektrolyte unerwünschten - Bildung von Cr(VI) als Nebenreaktion an der Anode auf, der Nachteil halogenidbasierter Elektrolyte ist bei Verwendung dimensionsstabiler Elek-

troden die anodische Reaktion des Elektrolyten unter Halogenentwicklung.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren der eingangs genannten Art bereit zu stellen, bei dem diese Nachteile vermieden werden. Insbesondere soll ein Verfahren bereit gestellt werden, bei dem eine Chromschicht auf einem Substrat abgeschieden wird, welche eine gute Haftung und sehr hohe Härte und kein oberes Limit für die erzielbaren Schichtdicken aufweist. Gleichzeitig soll die Chromschicht hohen Glanz aufweisen. Vor allem aber sollen die Nachteile des Standes der Technik betreffend die Toxizität und Karzinogenität von Cr(VI)- Verbindungen vermieden werden.

[0009] Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Hartchrom auf einem Substrat aus einer Elektrolytlösung enthaltend Cr(II) oder Mischungen aus Cr(II) und Cr(III) sowie Halogenide gelöst, indem die Bildung von elementarem Halogen durch Verwendung einer Lösungsanode verhindert wird oder indem während der Abscheidung entstehendes elementares Halogen durch einen Komplexbildner, welcher eine quarternäre Ammoniumverbindung ist, komplexiert wird.

[0010] Die bevorzugten Halogenide sind Iodide und Bromide, wobei allerdings den Bromiden oder Mischlösungen aus Iodid/Bromid der Vorzug gegeben wird.

[0011] In einer Ausführungsvariante kann vorgesehen sein, dass die Herstellung der Elektrolytlösungen durch Auflösung von Cr-Metall in sauren Halogenidlösungen erfolgt.

[0012] Alternativ dazu kann vorgesehen sein, dass die Herstellung der Elektrolytlösungen durch Mischen einer Lösung von Cr(III) Halogenid und einer Cr(II)-haltigen Lösung erfolgt. Bei dieser Ausführungsvariante kann einerseits vorgesehen sein, dass die Herstellung der Cr(II)-haltigen Lösung durch Auflösen von Cr-Metall und die Zumischung zur Elektrolytlösung diskontinuierlich erfolgen. Andererseits kann aber auch vorgesehen sein, dass die Herstellung der Cr(II)-haltigen Lösung durch Auflösen von Cr-Metall und die Zumischung zur Elektrolytlösung kontinuierlich mittels Bypass erfolgen.

[0013] In einer Ausführungsvariante kann vorgesehen sein, dass die Herstellung der Elektrolytlösungen durch Auflösung von Cr(III)-Halogeniden und die in situ - Reduktion von Cr(III) zu Cr(II) direkt am Substrat oder mittels wenigstens einer Hilfselektrode erfolgt.

[0014] Alternativ dazu kann aber auch vorgesehen sein, dass die Herstellung der Elektrolytlösungen durch Auflösung von Cr(III)-Halogeniden und die ex situ - Reduktion von Cr(III) zu Cr(II) mittels wenigstens einer Hilfselektrode erfolgt.

[0015] Die Abscheidung von metallischem Chrom verläuft augenscheinlich über Cr(II)- Ionen als Zwischenstufe. Diese werden bei Verwendung konventioneller Cr (VI)- oder auch kommerzieller Cr(III)- Elektrolyte "in situ", also im Reaktionsgefäß und überdies direkt an der Kathodenoberfläche, also am Werkstück als Zwischenstufe gebildet.

[0016] Erfahrungsgemäss ist eine gewisse Mindest-

konzentration dieser (sehr unbeständigen) Ionen zwar für die Abscheidung unabdingbar, verursacht aber in dieser Situation eine zunehmende Störung der Abscheidung (durch sog. Oleation der Cr (III)-Hydrate) welche die vermutliche Ursache für die begrenzte Schichtdicke von kommerziellen Cr(III)-Prozessen darstellen. Diese Oleation, welche die weitere Chromabscheidung unterbindet, wird durch ein gleichzeitiges Zusammentreffen von (1.) hohen Cr(II)-Konzentrationen und (2.) hohen pH-Werten - einer Folge der ebenfalls immanenten Wasserstoffentwicklung - begünstigt.

[0017] Im erfindungsgemässen Verfahren wird ein hoher Cr(II)-Gehalt bei gleichzeitig niedrigem pH-Wert erzeugt, was offenbar diese Oleation verhindert. Gewährleistet wird dies entweder durch:

1. direkte Auflösung von Chrommetall zu Cr(II), welches teilweise unmittelbar durch die Säure oder Sauerstoff zu Cr(III) weiterreagiert. Das Ergebnis ist eine (bezüglich Oleation) ausreichend saure Cr(II)/Cr(III)-Lösung mit hohem Cr(II)-Gehalt.
2. die elektrochemische Erzeugung von Cr(II) an Hilfelektroden innerhalb (in situ) oder außerhalb (ex situ) des Reaktionsgefäßes bei relativ positiven Potentialen (-450 mV). Die (lokale) Alkalisierung ist an solchen Hilfelektroden geringer als am Werkstück bei der Cr-Metallabscheidung (bei ca. -1100 mV) und überdies nicht relevant, da sie in weiterer Entfernung von der Hilfelektrode durch die Einwirkung der überschüssigen Säure kompensiert wird.
3. In konventionellen Cr(VI)-Elektrolyten wird eine zu hohe lokale Konzentration von Cr(II)-Ionen an der Kathode durch die hohe Oxidationskraft der im hohen Überschuss vorliegenden Cr(VI)-Ionen weitgehend unterbunden.

[0018] Wenn eine Hilfelektrode eingesetzt wird, weist diese im Bereich technischer Stromdichten bevorzugt eine (negative) Wasserstoffüberspannung von - dem Betrag nach - mindestens 450 mV auf. Zu diesem Zweck einer ausreichen hohen Überspannung für Wasserstoff kann beim Einsatz einer Hilfelektrode vorgesehen sein, dass die Hilfelektrode eine Oberfläche aus Pb, Hg, Amalgam oder vorzugsweise aus leitfähigen (z.B. Bor-dotierten) Diamanten aufweist.

[0019] Insbesondere in den Ausführungsvarianten, bei denen keine Lösungsanoden vorgesehen sind, ist vorgesehen, dass die Elektrolytlösungen Komplexbildner für elementares Halogen aufweisen, um die Freisetzung von toxischen Halogenen zu unterbinden.

[0020] Der Komplexbildner ist eine quarternäre Ammoniumverbindung bzw. ein Gemisch solcher Verbindungen. Beispiele für geeignete Ammoniumverbindungen sind N-Methyl-ethyl-pyrrolidiniumbromid sowie N-Methyl-ethyl-morpholinium-bromid.

[0021] Weiters ist bevorzugt vorgesehen, dass der Komplex, der aus einer Reaktion der Komplexbildner mit Halogen, vorzugsweise Brom oder Iod während der Me-

tallabscheidung gebildet wird, durch Reduktionreaktion wieder zum Komplexbildner und Halogenid, vorzugsweise Bromid oder Iodid, regenerierbar ist und auf diese Weise rezykliert werden kann. Diese Regenerierung kann beispielsweise durch Rekombination mit kathodisch gebildetem Wasserstoff oder durch Auflösung von Chrommetall erfolgen. Die zuvor genannten Beispiele sind geeignete Komplexbildner.

[0022] Bei Ausführungsvarianten mit Lösungsanode ist bevorzugt vorgesehen, dass die Lösungsanode aus Chrommetall besteht oder Chromlegierungen umfasst.

[0023] Wie die Ausführungsbeispiele auch noch im Detail zeigen werden, hat es sich überraschenderweise als günstig erwiesen, wenn die galvanische Abscheidung bei Temperaturen unter 40°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 37°C erfolgt. Bei diesen Verfahrensbedingungen konnten qualitativ besonders hochwertige Schichten erzielt werden.

[0024] Wie einzelne Ausführungsbeispiele ebenfalls zeigen, wurden nach diesem Verfahren, insbesondere bei Verwendung von Komplexbildnern, Härten bis zu 1650 HV erzielt, welche damit den Härtebereich von Chrom aus konventionellen Cr(VI)-Bädern (bis ca. 1150 HV) signifikant übersteigen.

[0025] Ebenso weist das erfindungsgemäße Verfahren im Gegensatz zu kommerziellen Cr(III)-basierten Verfahren, bei denen häufig eine maximale Schichtdicke von nur 15 µm erzielt wird, den Vorteil praktisch unbegrenzter Schichtdicken, ähnlich den Cr(VI)-basierten Verfahren auf.

[0026] Folglich kann erfindungsgemäß vorgesehen sein, dass die Härte des abgeschiedenen Chroms über 1150 HV beträgt und/oder dass die Schichtdicke des abgeschiedenen Chroms über 15 µm beträgt.

[0027] Nachfolgend werden noch weitere Details und Vorteile der Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und detaillierteren Beschreibungen erläutert.

Vergleichsbeispiel:

[0028] Ein Stück Kupferblech mit 1 cm² freier Oberfläche wurde geschliffen (Körnung 600), entfettet und als Substrat in einem einfachen 2 l Reaktionsgefäß mit einer Pt-beschichteten Titan-Streckmetallanode in 1 Liter einer frisch bereiteten Lösung aus 52 g (1 Mol) Chrompulver, aufgelöst in 2,6 Mol HBr, bei 47°C für 40 min. bei konstanter Stromdichte von 110 [A.dm⁻²] beschichtet. Es wurde eine gleichmässige, glänzende Schicht mit einer Schichtstärke von 8 µm erhalten, die Härte betrug 950 HV (Vickers Härte).

[0029] Eine Senkung der Badtemperatur auf 37°C führte unter sonst gleichen Bedingungen (110 [A.dm⁻²], selbe Lösung und Probenvorbereitung, 40 min. Abscheidungsdauer) zu einer Schichtstärke von 25 µm und einer Härte von 1200 HV

Beispiel 1:

[0030] Stahlblech mit 1 cm² freier Oberfläche wurde nach mechanischer und chemischer Vorbehandlung in einer Anordnung analog Beispiel 1 unter Schutzgas mit einer früher (2 Wochen zuvor) bereiteten Lösung von 52g (1 Mol) Chrompulver, aufgelöst in 2,6 Mol HBr und einem Zusatz von je 0,2 Mol N-Methyl-ethyl-pyrolidiniumbromid sowie N-Methyl-ethyl-morpholiniumbromid bei 57 [A.dm⁻²] konstanter Stromdichte 120 Minuten lang bei 35 °C beschichtet. Anstelle der Entwicklung von Br₂ wurde an der Anode die Bildung einer schweren, halbflüssigen organischen Komplexphase beobachtet, welche als Bodenkörper ausgeschieden wurde. Der Bromgeruch des abgeführten Spülgases war wahrnehmbar, gegenüber dem Experiment ohne Komplexbildner jedoch sehr deutlich reduziert.

[0031] Die erhaltene Chromschicht wies eine Dicke von 60 µm bei sehr guter Schichtqualität sowie eine Härte von 1400 HV auf.

Beispiel 2:

[0032] Eine Lösung von 1 Mol frisch gefälltem Chrom(III)-hydroxid, aufgelöst in 2,6 Mol HBr mit einem Zusatz von je 0,2 Mol N-Methyl-ethyl-pyrolidiniumbromid sowie N-Methyl-ethyl-morpholinium-bromid wurde zur Einstellung eines ausreichenden Cr(II)-Gehaltes unter Verwendung einer 10 cm² großen Hilfskathode aus Blei für 1 h bei einer Stromdichte von 1 [A.dm⁻²] vorelektrolysiert.

[0033] Anschließend wurde ein Stück Kupferblech mit 1 cm² freier Oberfläche nach mechanischer und chemischer Vorbehandlung in einer Anordnung analog Beispiel 2 unter Schutzgas in dieser Lösung bei 19°C und 30 [A.dm⁻²] konstanter Stromdichte 120 Minuten lang als Substrat galvanisch beschichtet. Die Entwicklung von freiem Brom wurde, wie in Beispiel 2 durch Bildung einer Brom-Komplexphase sowohl während der Vorelektrolyse, als auch während der Abscheidung verhindert. Es wurde eine matte Schicht mit 9 µm Schichtdicke und einer Härte von 1630 HV erhalten.

[0034] Im erfindungsgemässen Verfahren wird die Bildung von freiem Halogen entweder durch Komplexbildung unter Ausscheidung von organischen, nicht wasserlöslichen Halogenkomplexen höherer Dichte, oder durch die -in Halogenidlösungen mögliche-Verwendung von Lösungsanoden vermieden.

[0035] Die Erfindung betrifft also ein Verfahren zur galvanischen Herstellung von Chromschichten aus Cr(VI)-freien Elektrolyten auf Basis von sauren Halogenidlösungen, insbesondere Iodid und Bromid.

[0036] Neben der Verwendung von Halogenen, bevorzugt Bromiden oder Jodiden, für die Herstellung eines dreiwertigen Chromelektrolyten sind folgende Aspekte zusätzliche Merkmale der Erfindung:

1. Die Herstellung einer Elektrolytlösung (Chromlö-

sung), umfassend ein Gemisch von 2- und 3- wertigen Chromionen mit einem hohen Gehalt an Cr(II), erfolgt durch:

- a. Mischen von 2- und 3- wertigen Chromlösungen oder -salzen,
- b. direkte Auflösung von Chrommetall
- c. eine Kombination von Auflösung dreiwertiger Chromsalze und Auflösung von Chrommetall oder
- d. Elektrochemische Reduktion von Cr(III) -Lösungen in situ oder mittels Hilfelektroden.

2. Die Vermeidung der unerwünschten Bildung von Cr(VI) wird erzielt durch:

- a. Anodische Oxidation von Bromid oder Iodid oder
- b. Verwendung von Lösungsanoden (Metalloxydation).

3. Die Vermeidung von freiem Brom oder Iod erfolgt durch Komplexbildung mittels Additiven, beispielsweise von quarternären Ammoniumverbindungen.

[0037] Lösungsanoden sind - im Gegensatz zum erfindungsgemässen Verfahren - in konventionellen sauren Sulfatelektrolyten wegen der Passivierung von metallischem Chrom nicht einsetzbar.

[0038] Die Abscheidung von Chrom aus Cr(III)-jodidlösungen wurde in zwei Patenten aus den 1930-iger Jahren (DE 575450, 1933, DE 579065, 1933) beschrieben und konnte in eigenen Versuchen reproduziert werden. Es wurden Schichten mit gutem Aussehen, jedoch mäßiger Härte auf Cu-Substraten erzielt. Besonderer Nachteil dieses Verfahrens ist die Bildung von freiem Halogen an der Anode.

[0039] Die vorliegende Erfindung basiert zum Beispiel auf Versuchen zur Abscheidung von Chrom aus CrBr₃-Elektrolyten, sowie aus Elektrolyten basierend auf Cr(II)/Cr(III) -Gemischen. Diese erbrachten auf Cu und Stahlsubstraten sehr gute Ergebnisse bezüglich Schichtqualität sowie hohe Schichtstärken > 150 µm.

[0040] Selbst im Vergleich zu konventionellem Hartchrom werden (ohne Wärmebehandlung) hervorragende Härten bis ca. 1600 HV erzielt. Die verwendeten halogenidbasierten Cr(III)-Elektrolyte weisen überdies im Vergleich zu bekannten Elektrolyten eine bemerkenswerte Streufähigkeit auf, was die Abscheidung gleichmäßiger Schichten auf Bauteilen mit ungünstiger Geometrie erleichtert.

[0041] Bevorzugt bestehen die verwendeten Lösungen vorwiegend aus Halogeniden, vorzugsweise Bromiden oder Iodiden.

[0042] Die Komplexbildner, beispielsweise quarternäre Ammoniumverbindungen, können die Bindung von freiem Halogenid unter Bildung abtrennbarer organischer Bromkomplexe bewirken.

Patentansprüche

1. Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Hartchrom auf einem Substrat aus einer Elektrolytlösung enthaltend Cr(II), oder Mischungen aus Cr(II) und Cr(III) sowie Halogenide, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bildung von elementarem Halogen durch Verwendung einer Lösungsanode verhindert wird oder dass während der Abscheidung entstehendes elementares Halogen durch einen Komplexbildner, welcher eine quaternäre Ammoniumverbindung ist, komplexiert wird. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Halogenide Iodide, vorzugsweise Bromide sind. 10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Herstellung der Elektrolytlösungen durch Auflösung von Cr-Metall in sauren Halogenidlösungen erfolgt. 15
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Herstellung der Cr(II)-haltigen Lösung durch Auflösen von Cr-Metall erfolgt und die Zumischung zur Elektrolytlösung diskontinuierlich erfolgt. 20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Herstellung der Cr(II)-haltigen Lösung durch Auflösen von Cr-Metall erfolgt und die Zumischung zur Elektrolytlösung kontinuierlich mittels Bypass erfolgt. 25
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Herstellung der Elektrolytlösungen durch Auflösung von Cr(III) Halogeniden und die in situ - Reduktion von Cr(III) zu Cr(II) direkt am Substrat oder mittels wenigstens einer Hilfselektrode erfolgt. 30
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Herstellung der Elektrolytlösungen durch Auflösung von Cr(III) Halogeniden und die ex situ - Reduktion von Cr(III) zu Cr(II) mittels wenigstens einer Hilfselektrode erfolgt. 35
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hilfselektrode bei technischen Stromdichten ihrem Betrag nach eine Wasserstoffüberspannung von > 450mV aufweist. 40
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hilfselektrode eine Oberfläche aus Pb, Hg, Amalgam oder vorzugsweise aus leitfähigen Diamanten aufweist. 45
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **da-** 50

durch gekennzeichnet, dass der Komplexbildner aus dem gebildeten Halogenkomplex, vorzugsweise komplexiertem Brom, durch Reduktionreaktion regenerierbar ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Regenerierung durch Rekombination mit kathodisch gebildetem Wasserstoff oder durch Auflösung von Chrommetall erfolgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lösungsanode aus Chrommetall besteht oder Chromlegierungen umfasst.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die galvanische Abscheidung bei Temperaturen unter 40°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 37°C erfolgt.

Claims

1. A method for the galvanic deposition of hard chromium on a substrate from an electrolyte solution containing Cr(II) or mixtures of Cr(II) and Cr(III), as well as halides, **characterized in that** the formation of elemental halogen is prevented by using a soluble anode, or that elemental halogen forming during the deposition is complexed by a complexing agent which is a quaternary ammonium compound.
2. A method according to claim 1, **characterized in that** the halides are iodides, preferably bromides.
3. A method according to claim 1 or claim 2, **characterized in that** the preparation of the electrolyte solutions is accomplished by dissolving Cr metal in acidic halide solutions.
4. A method according to any of claims 1 to 3, **characterized in that** the preparation of the Cr(II)-containing solution is accomplished by dissolving Cr metal and the admixture to the electrolyte solution occurs discontinuously.
5. A method according to any of claims 1 to 3, **characterized in that** the preparation of the Cr(II)-containing solution is accomplished by dissolving Cr metal and the admixture to the electrolyte solution occurs continuously by means of a bypass.
6. A method according to claim 1 or claim 2, **characterized in that** the preparation of the electrolyte solutions is accomplished by dissolving Cr(III) halides and the in situ reduction of Cr(III) to Cr(II) occurs directly on the substrate or by means of at least one auxiliary electrode.

7. A method according to claim 1 or claim 2, **characterized in that** the preparation of the electrolyte solutions is accomplished by dissolving Cr(III) halides and the ex situ reduction of Cr(III) to Cr(II) occurs by means of at least one auxiliary electrode. 5
8. A method according to claim 6 or claim 7, **characterized in that**, at technical current densities, the auxiliary electrode has, with regard to its value, a hydrogen overvoltage of > 450mV. 10
9. A method according to any of claims 6 to 8, **characterized in that** the auxiliary electrode has a surface of Pb, Hg, amalgam or, preferably, of conductive diamonds. 15
10. A method according to any of claims 1 to 9, **characterized in that** the complexing agent can be regenerated from the halogen complex formed, preferably from complexed bromine, by a reduction reaction. 20
11. A method according to claim 10, **characterized in that** the regeneration occurs through recombination with cathodically formed hydrogen or by dissolving chromium metal. 25
12. A method according to any of claims 1 to 11, **characterized in that** the soluble anode consists of chromium metal or comprises chromium alloys. 30
13. A method according to any of claims 1 to 12, **characterized in that** the galvanic deposition occurs at temperatures of below 40°C, preferably of between 20°C and 37°C. 35

Revendications

1. Procédé de placage galvanique de chrome dur sur un substrat à partir d'une solution électrolytique contenant du Cr(II), ou des mélanges de Cr(II) et Cr(III) ainsi que des halogénures, **caractérisé en ce que** la formation d'halogène élémentaire est inhibée grâce à l'utilisation d'une anode en solution ou **en ce que** l'halogène élémentaire généré pendant le placage est complexifié par un agent complexant qui est un composé d'ammonium quaternaire. 40
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les halogénures sont des iodures, de préférence des bromures. 50
3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce que** la préparation des solutions électrolytiques s'effectue par dissolution de métal Cr dans des solutions d'halogénures acides. 55
4. Procédé selon une des revendications 1 à 3, **carac-**

térisé en ce que la préparation de la solution contenant du Cr(II) s'effectue par dissolution du métal Cr et l'addition à la solution électrolytique s'effectue en discontinu.

5. Procédé selon une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la préparation de la solution contenant du Cr(II) s'effectue par dissolution de métal Cr et l'addition à la solution électrolytique s'effectue en continu au moyen d'un bypass.
6. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce que** la préparation des solutions électrolytiques s'effectue par dissolution d'halogénures de Cr(III) et la réduction in situ de Cr(III) en Cr(II) s'effectue directement sur le substrat ou au moyen d'au moins une électrode auxiliaire.
7. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce que** la préparation des solutions électrolytiques s'effectue par dissolution d'halogénures de Cr(III) et la réduction ex situ de Cr(III) en Cr(II) s'effectue au moyen d'au moins une électrode auxiliaire.
8. Procédé selon la revendication 6 ou la revendication 7, **caractérisé en ce que** l'électrode auxiliaire présente, en cas de densités de courant techniques, une surtension d'hydrogène de > 450 mV qui est fonction de leur montant.
9. Procédé selon une des revendications 6 à 8, **caractérisé en ce que** l'électrode auxiliaire présente une surface en Pb, Hg, amalgame ou de préférence en diamants conducteurs.
10. Procédé selon une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** l'agent complexant est régénérable à partir du complexe d'halogène formé, de préférence du brome complexé, par une réaction de réduction.
11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** la régénération s'effectue par recombinaison avec de l'hydrogène formé par voie cathodique ou par dissolution de chrome métallique.
12. Procédé selon une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** l'anode en solution se compose de chrome métallique ou comprend des alliages de chrome.
13. Procédé selon une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** le placage galvanique s'effectue à des températures inférieures à 40 °C, de préférence situées entre 20 °C et 37 °C.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- GB 1488381 A [0004]
- GB 1144913 A [0004]
- US 4107004 A [0004]
- US 4804446 A [0005]
- WO 2007115030 A1 [0006]
- US 20080169199 A1 [0006]
- DE 575450 [0038]
- DE 579065 [0038]