

(19)



österreichisches  
patentamt

(10)

AT 506 076 A4 2009-06-15

(12)

# Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer: **A 890/2008**

(22) Anmeldetag: **03.06.2008**

(43) Veröffentlicht am: **15.06.2009**

(51) Int. Cl.<sup>8</sup>: **C25D 3/04** (2006.01),

**C25D 5/18** (2006.01)

(73) Patentinhaber:

POLYDOROS VASSILIOS DIPL.ING.  
A-2500 BADEN (AT)

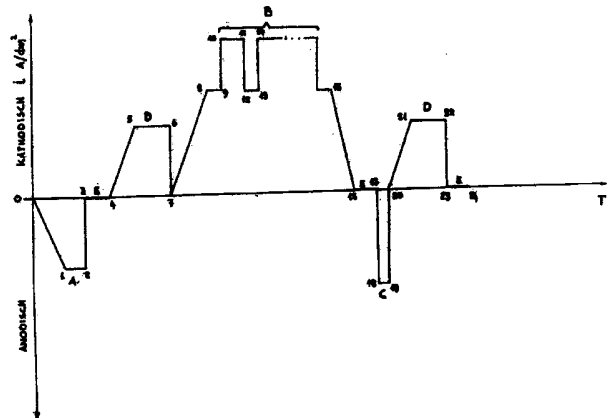
(72) Erfinder:

POLYDOROS VASSILIOS DIPL.ING.  
BADEN (AT)

## (54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON NANOSTRUKTURIERTEN CHROMSCHICHTEN AUF EINEM SUBSTRAT

(57) Verfahren zur Herstellung von nanostrukturierten Chromschichten auf einem Substrat, wobei die Chromschichten galvanisch aus einem Bad, umfassend eine wässrige Lösung von Chromsäure und gegebenenfalls Fremdsäuren bzw. deren Salze, mittels Gleichstrom abgeschieden werden, wobei folgende Verfahrensschritte durchgeführt werden:

- a) Anätzen des Substrats;
- b) stromloses Rasten;
- c) Anlegen von Gleichstrom mit einer ersten Stromdichte für eine erste Zeitspanne, um eine gewünschte Chromschichtwachsen zu lassen;
- d) Anlegen von pulsierendem Gleichstrom mit einer zweiten Stromdichte und einer positiven Amplitude der zweiten Stromdichte, wobei die zweite Stromdichte höher ist als die erste Stromdichte, für eine zweite Zeitspanne zur Ausbildung einer Nanostruktur auf der Cr-Oberfläche.



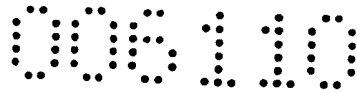
AT 506 076 A4 2009-06-15

## Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von nanostrukturierten Chromschichten auf einem Substrat, wobei die Chromschichten galvanisch aus einem Bad, umfassend eine wässrige Lösung von Chromsäure und gegebenenfalls Fremdsäuren bzw. deren Salze, mittels Gleichstrom abgeschieden werden, wobei folgende Verfahrensschritte durchgeführt werden:

- a) Anätzen des Substrats;
- b) stromloses Rasten;
- c) Anlegen von Gleichstrom mit einer ersten Stromdichte für eine erste Zeitspanne, um eine gewünschte Chromschicht wachsen zu lassen;
- d) Anlegen von pulsierendem Gleichstrom mit einer zweiten Stromdichte und einer positiven Amplitude der zweiten Stromdichte, wobei die zweite Stromdichte höher ist als die erste Stromdichte, für eine zweite Zeitspanne zur Ausbildung einer Nanostruktur auf der Cr-Oberfläche.

(Fig. 1)

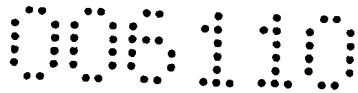


Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von nanostrukturierten Chromschichten auf einem Substrat, wobei die Chromschichten galvanisch aus einem Bad, umfassend eine wässrige Lösung von Chromsäure und gegebenenfalls Fremdsäuren bzw. deren Salze, mittels Gleichstrom abgeschieden werden.

In vielen Bereichen der Technik werden zum Beispiel Maschinenbauteile mit speziellen Oberflächeneigenschaften benötigt. Es ist bekannt, Oberflächenbeschichtungen mittels galvanischer Prozesse aufzubringen. Das Verchromen stellt ein wichtiges Beschichtungsverfahren dar. Beim Verchromen wird Chrom aus einer meist wässrigen Chromlösung elektrolytisch abgeschieden, indem das Substrat als Kathode geschaltet wird. Es können Chromschichten als dekorative Schichten oder – häufiger – als Korrosionsschutz aufgebracht werden. Eine große Härte, hohe Rauigkeit und eine hohe Anzahl an Tragepunkten sowie eine strukturierte Schicht ist wünschenswert.

Bei der Härtung von Metalloberflächen durch elektrolytisch aufgetragene Chromschichten wird im Gegensatz zu den üblichen thermischen Härteverfahren nicht das Gefüge des Grundmaterials verändert, sondern aus wässrigen Lösungen der Chromsäure auf galvanischem Wege eine auf dem Grundmaterial verankerte und festhaltende Schicht metallischen Chroms niedergeschlagen. Diese elektrolytisch niedergeschlagene Chromschicht zeichnet sich infolge der besonderen Art seines Gefüges und seiner Kristallstruktur durch große Härte, hohe Verschleißfestigkeit, hohe Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Abnutzung, große Oberflächenglätte, niedrige Reibungszahl und geringe Klebefähigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen chemische Beanspruchung, Beständigkeit gegen Anlauf und höhere Temperaturen und vollkommen homogene Verbindung und Verankerung mit dem Grundmaterial aus.

In speziellen Anwendungsgebieten, z.B. in der Druckindustrie, ist es erforderlich oder erwünscht, eine strukturierte verchromte Oberfläche mit bestimmten funktionellen Eigenschaften unter Beibehaltung der oben genannten Eigenschaften zu erzeugen.



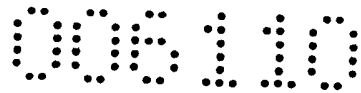
In der Druckgewerbeindustrie, z.B. bei Druckmaschinen, muss die verchromte Oberfläche der eingebauten Farbdruckzylinder eine morphologische Gestaltung (Strukturierung) aufweisen.

Andere Methoden zur Herstellung von strukturierten Oberflächen umfassen zum Beispiel:

- Dispersionsabscheidungsverfahren: Das Verfahren besteht aus der gleichzeitig mit der elektrolytischen Abscheidung der metallischen Matrix verlaufenden Einbettung von kleinen Teilchen. Die Partikel werden dabei entweder durch mechanische Bewegung, durch Luftwirbelung oder durch Zugabe geeigneter Chemikalien in Suspension gehalten. Mit Hilfe dieser Technik können Oberflächenstrukturen hergestellt werden. Die zugesetzte Phase (organische oder anorganische Fremdstoffen) bewirkt die Erzeugung einer Oberflächenstruktur.
- Bildung von Oberflächenstrukturen durch chemische oder elektrochemische Ätzverfahren (Aufrauung der Oberfläche und anschließende Hartverchromung).
- Aufrauung durch mechanische Bearbeitungsverfahren z.B. Sandstrahlen und anschließend Hartverchromung.

Diese Verfahren beinhalten die Nachteile der schlechten Reproduzierbarkeit und schlechten Haftung der Chromschicht.

DE 42 11 881 A1 beschreibt ein Verfahren zum elektrochemischen Aufbringen von Chromschichten auf einen Gegenstand. Bei dem Verfahren wird durch einen Anfangsimpuls der elektrischen Größe Keimbildung des Abscheidematerials ausgelöst und anschließend mittels eines Folgeimpulses ein Wachstum der Abscheidematerialkeime durch Anlagerung von weiterem Abscheidematerial herbeigeführt. Die einzelnen Pulse weisen eine trapezförmige Gestalt auf. Zwischen den Pulsen liegt ein stromloser Zustand. Es werden Chromschichten mit einer Rauigkeit  $R_z = 9 \mu\text{m}$  und einem Traganteil von 25 % erzielt.



DE 43 34 122 C2 beschreibt ein Verfahren zum elektrochemischen Aufbringen einer Oberflächenbeschichtung. Die Erhöhung des elektrischen Stroms erfolgt in mehreren Stufen, die Stromdichten liegen im Bereich von 30-180 mA/cm<sup>2</sup>. Es werden Schichten mit einer Rauigkeit Rz = 8 µm und einem Traganteil von 25 % erhalten.

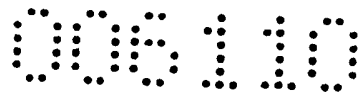
Die Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer strukturierten Chromschicht.

Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, dass folgende Verfahrensschritte durchgeführt werden:

- a) Anätzen des Substrats;
- b) stromloses Rasten;
- c) Anlegen von Gleichstrom mit einer ersten Stromdichte für eine erste Zeitspanne, um eine gewünschte Chromschicht wachsen zu lassen;
- d) Anlegen von pulsierendem Gleichstrom mit einer zweiten Stromdichte und einer positiven Amplitude der zweiten Stromdichte, wobei die zweite Stromdichte höher ist als die erste Stromdichte, für eine zweite Zeitspanne zur Ausbildung einer Nanostruktur auf der Cr-Oberfläche.

Durch das Anätzen wird eine etwaige Oxidschicht auf dem Substrat entfernt. Das Anätzen kann beispielsweise mittels einer Säure oder vorzugsweise durch Anlegen eines anodischen Stroms erfolgen. Das Wachstum einer elektrolytischen Schicht erfolgt auf einer Oxidschicht bedeutend schlechter als auf reinem Metall. Es können allerdings auch Kunststoffe beschichtet werden.

Das stromlose Rasten dient dem Herstellen des Gleichgewichts in der Elektrolytlösung. Die Elektrolytlösung besteht beispielsweise aus einem wässrigen Elektrolyten mit einem Chromsäuregehalt von 180 g/l bis 350 g/l, vorzugsweise 300 g/l, und 1 % Schwefelsäure. Es können auch Salze, wie beispielsweise SrSO<sub>4</sub>, verwendet werden. Es kann jeder auf dem Gebiet der Erfindung bekannte Elektrolyt verwendet werden.



Das Anlegen von Gleichstrom mit einer ersten Stromdichte für eine erste Zeitspanne dient dazu, eine gewünschte Chromschicht wachsen zu lassen. In diesem Schritt bilden sich je nach Länge des Anlegens von Gleichstrom Inseln aus Chrom oder eine durchgängige Schicht aus Chrom, die so genannte Grundschicht.

Das Anlegen von pulsierendem Gleichstrom mit einer zweiten Stromdichte und einer positiven Amplitude der zweiten Stromdichte, wobei die zweite Stromdichte höher ist als die erste Stromdichte, für eine zweite Zeitspanne dient zur Ausbildung einer Nanostruktur auf der Cr-Oberfläche. Es erfolgt also die Anlegung einer höheren Stromdichte, von der ausgehend Pulse mit einer noch höheren Stromdichte angelegt werden. Durch das Pulsieren erfolgt eine thermische Entspannung (Erholungsphänomen) des Elektrolyts während des schnellen Umspringens des Stromes von hohem zu niedrigem Niveau. Es wird das Makroprofil der Oberfläche in das Mikroprofil überführt. Dadurch wird die Oberfläche morphologisch gestaltet. Die Rauigkeit und Tragepunkte hängen von der Anzahl der Wiederholungen des Arbeitszyklus ab.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Amplitude in Schritt d) 10 – 100 % der zweiten Stromdichte entsprechen. Dies hat sich in empirischen Versuchen als die vorteilhafteste Größe der Pulse erwiesen.

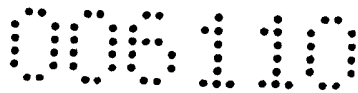
In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann der pulsierende Gleichstrom gemäß folgendem Schema angelegt werden:

0,1-5 s bei der zweiten Stromdichte,

0,1-10 s bei der Amplitude der zweiten Stromdichte.

Durch diese Abfolge der Pulse wird eine gleichmäßige Chromschicht auf dem vorbeschichteten Substrat abgeschieden, die die gewünschten Anforderungen an Oberflächenstruktur aufweist.

In einer Ausbildung der Erfindung kann die zweite Zeitspanne in Schritt d) 5-20 min betragen. In dieser Zeit werden die gewünschten Schichten erhalten.



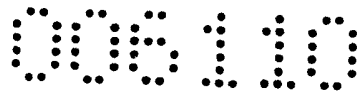
In einer weiteren Ausbildung der Erfindung kann die erste Zeitspanne in Schritt c) etwa 1-5 min betragen, wodurch eine inselartige Cr-Schicht erzeugt wird, und zwischen Schritt c) und d) ein stromloses Rasten erfolgt, wodurch kleine Cr-Inseln aufgelöst werden. Durch die kurze Zeitspanne in Schritt c) wird Chrom nur inselartig abgeschieden. Es ist nicht genügend Zeit vorhanden, eine durchgehende Schicht auszubilden. Es bilden sich größere und kleinere Inseln. Durch das anschließende stromlose Rasten lösen sich die kleineren Inseln durch die Säure in der Elektrolyselösung auf. Die dann verbleibenden größeren Inseln können auch als „Kalotten“ bezeichnet werden. Auf diesen Kalotten wird im weiteren Verlauf mehr Chrom abgeschieden, ihre Größe nimmt daher weiter zu, ohne dass es zu einer Verbindung der einzelnen Kalotten kommt.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die erste Zeitspanne in Schritt c) etwa 10-20 min betragen, wodurch eine durchgehende Cr-Haftschrift auf dem Substrat erzeugt wird. Diese Zeitspanne ist ausreichend, um genügend Chrom abzuscheiden, um eine durchgehende Schicht zu erzeugen. Auf diese durchgehende Schicht, die auch als Haftschrift bezeichnet wird, wird im Anschluss eine strukturierte Chromschicht abgeschieden.

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die erste Stromdichte 20-40 A/dm<sup>2</sup> betragen. Durch diese Stromdichte wird eine Grundschrift aus Chrom erhalten, die für die weitere Abscheidung hervorragend geeignet ist.

In einer Ausbildung der Erfindung kann die zweite Stromdichte > 50 A/dm<sup>2</sup> betragen. Diese Stromdichte ist wirksam, um eine geeignet dicke Chromschicht mit der entsprechenden Rauigkeit aufzutragen.

In einer Ausführungsform der Erfindung kann das Verfahren bei 38-43 °C durchgeführt werden. Diese Temperatur hat sich als äußerst zielführend erwiesen, um Schichten zu erhalten, die für praktische Anwendungen bestens geeignet sind,



wobei diese Schichten die gewünschten Eigenschaften bezüglich Rauigkeit, Tragepunkten sowie anderen Eigenschaften aufweisen.

In einer Ausbildung der Erfindung kann nach Schritt d) Schritt f) Anlegen von Gleichstrom mit einer ersten Stromdichte durchgeführt werden. Die in den vorhergehenden Schritten erzeugte mikrostrukturierte Chromschicht wird durch diesen weiteren Verchromungsschritt wieder geglättet; es erfolgt eine mikrorissige Verchromung.

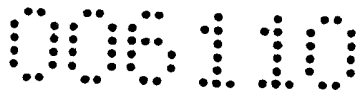
In einer anderen Ausbildung der Erfindung kann nach Schritt d) ein Schritt e) durchgeführt werden, bei dem ein anodischer Strom angelegt wird. An den Spitzen der Wachstumskristalle kommt es zu einem Zusammendrängen der elektrischen Feldlinien und damit zu einer Erhöhung der Stromdichte. Dadurch kommt es zu Bildung von Dendriten und Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche. Durch Anlegen eines anodischen Stroms werden Spitzen auf der Struktur wieder aufgelöst, wodurch eine glattere, dendritenfreie, kuppelartige Oberfläche erhalten wird.

In einer anderen Ausbildung der Erfindung kann nach Schritt d) Schritt e), wie oben definiert, und Schritt f), wie oben definiert, durchgeführt werden. Durch die Durchführung der beiden Schritte wird eine sehr glatte Schicht erhalten.

#### Kurzbeschreibung der Zeichnungen

Fig. 1 ist ein Stromdichte-Zeit-Diagramm eines erfindungsgemäßen Verfahrens. Die numerischen Zeichen bezeichnen Zeitpunkte im Verfahren, während die Buchstaben folgende Verfahrensschritte bedeuten: A: Aktivierung (Anätzen) der Oberfläche; B: Pulsbereich; C: Auflösung von Dendriten und Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche, D: Gleichstromverchromung, Herstellung einer mikrorissigen Hartverchromung; E: stromloses Rasten.

Fig. 2 beschreibt ein Stromdichte-Zeit-Diagramm eines anderen erfindungsgemäßen Verfahrens. Die numerischen Zeichen bezeichnen Zeitpunkte im Verfahren.



Die vorliegende Erfindung wird nun anhand von nicht einschränkenden Beispielen näher erläutert.

## BEISPIELE

### Beispiel 1

Ein Substrat, beispielsweise ein Druckzylinder oder ein Feuchtreibzylinder, wird in einen Elektrolyten mit einem Chromsäuregehalt von 180 g/l bis 350 g/l, vorzugsweise 300 g/l, und 1 % Schwefelsäure eingebracht. Es können auch Salze, wie beispielsweise  $\text{SrSO}_4$ , verwendet werden. Eine Anode bestehend beispielsweise aus Blei oder platinierter Titan wird ebenfalls in den Elektrolyten eingebracht. Das Bad wird auf  $40 \pm 1$  °C temperiert. Der Zylinder muss gegebenenfalls entsprechend vorbereitet werden. Er wird auf ein vorbestimmtes Maß vorgeschliffen, wobei die Oberfläche frei von Poren, Rissen, Doppelungen, Lunkern, Einschlüssen und ähnlichen Fehlern sein muss. Die Rauigkeit liegt vorzugsweise im Bereich von  $0,5 < \text{Rz} < 3 \mu\text{m}$ . Danach wird er entfettet und 2-3 min zum Wärmeausgleich in das Bad gehängt. Die Anordnung der Anoden im Elektrolysebad kann auch von Bedeutung sein. So können beispielsweise, um eine gleichmäßige Verchromung des Zylinders zu ermöglichen, die Anoden in einem Anodenring um den Zylinder herum angeordnet werden, um eine Verchromung von vielen Stellen rund um den Zylinder gleichzeitig zu ermöglichen. Auch kann das Substrat relativ zu den Anoden bewegt werden, um so eine Lokalisierung der Verchromung an einer Stelle zu vermeiden. Anschließend wird Strom angelegt, wie in Fig. 1 dargestellt ist. Die einzelnen Zeiten sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben. Es bedeutet  $T(0,1)$  die Zeitspanne zwischen den Zeitpunkten 0 und 1 in Fig. 1,  $T(1,2)$  die Zeitspanne zwischen den Zeitpunkten 1 und 2 in Fig. 1 usw.

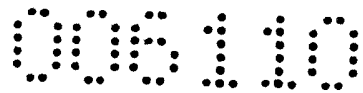
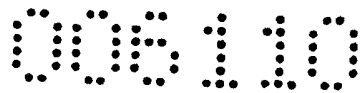


Tabelle 1: Ablauf der Verchromung

Verfahrensschritt	Zeitspanne	Stromdichte (A/dm <sup>2</sup> )
T(0,1)	30 s	
T(1,2)	45 s	30
T(3,4)	30 s	0
T(4,5)	20 s	
T(5,6)	15 min	30
T(7,8)	30 s	
T(8,9)	3 s	60
T(10,11)	4 s	90
T(12,13)	2 s	60
T(8,15)	10 min	
T(15,16)	30 s	
T(16,17)	30 s	
T(18,19)	3 s	30
T(20,21)	20 s	
T(21,22)	15 min	30
T(23,34)	30 s	

Das Pulsieren des Gleichstroms erfolgt in den Schritten T(10,11) und T(12,13), die so lange wiederholt werden, bis eine Gesamtzeit T(8,15) von 10 min abgelaufen ist. Nach dem ersten Puls (10-14 in Fig. 1) beginnt der nächste Puls, d.h. der Zeitpunkt 14 = Zeitpunkt 10. Der letzte Zeitpunkt 13 der Pulsfolge entspricht Zeitpunkt 15 in Fig. 1. Im Schritt T(18,19) werden stark aus der Struktur hervorragende Spitzen aufgelöst.

Es wurde eine durchgängige Cr-Schicht mit kuppelartiger Gestaltung der Oberfläche, wobei die mittlere Höhe der Halbkugeln ca. 28-30  $\mu\text{m}$  beträgt, und mit einer Rauigkeit  $R_z$  (bestimmt mit Hommeltester T1000) von 28  $\mu\text{m}$  und einer Anzahl an Tragepunkten von 61/cm erhalten.



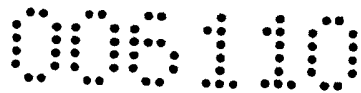
## Beispiel 2

Ein Substrat, beispielsweise ein Druckzylinder oder ein Feuchtreibzylinder, wird in einen Elektrolyten mit einem Chromsäuregehalt von 180 g/l bis 350 g/l, vorzugsweise 300 g/l, und 1 % Schwefelsäure eingebracht. Es können auch Salze, wie beispielsweise  $\text{SrSO}_4$ , verwendet werden. Eine Anode bestehend beispielsweise aus Blei oder platinierter Titan wird ebenfalls in den Elektrolyten eingebracht. Der Zylinder wird beispielsweise wie in Beispiel 1 beschrieben vorbehandelt. Die Anodenanordnung kann wie in Beispiel 1 beschrieben sein. Das Bad wird auf  $40 \pm 1$  °C temperiert. Anschließend wird Strom angelegt, wie in Fig. 2 gezeigt ist. Die einzelnen Zeiten sind in der folgenden Tabelle 2 angegeben. Es bedeutet T(0,1) die Zeitspanne zwischen den Zeitpunkten 0 und 1 in Fig. 2, T(1,2) die Zeitspanne zwischen den Zeitpunkten 1 und 2 in Fig. 2 usw.

Tabelle 2: Ablauf der Verchromung

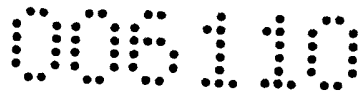
Verfahrensschritt	Zeitspanne	Stromdichte ( $\text{A}/\text{dm}^2$ )
T(0,1)	30 s	
T(1,2)	45 s	20
T(3,4)	30 s	0
T(4,5)	20 s	
T(5,6)	2,5 min	20
T(7,8)	2 min	0
T(8,9)	3 s	
T(9,10)	12 min	20
T(10,11)	4 s	
T(11,12)	25 min	60
T(12,13)	2 s	
T(13,14)	2 min	20

Im Bereich 0-4 erfolgt eine Aktivierung (Anätzung) der Oberfläche. Die Oxidfilme werden für eine einwandfreie Haftung der in der Folge abgeschiedenen



Chromschicht entfernt. Im Bereich 4-6 erfolgt eine lokale Keimbildung, also die Bildung von aktiven Zentren. Die Stromdichte als auch die Zeit im Bereich 5-6 sind so gewählt, dass nur ein Teil der Oberfläche des Zylinders mit stabilen Keimen bedeckt ist. Im Bereich 7-8 erfolgt die Auflösung der thermodynamisch nicht stabilen Keime (Kristalle) auf der Oberfläche, welche gelöst in die Elektrolytlösung abgegeben werden. Im Bereich 8-10 erfolgt die Stabilisierung der aktiven Zentren. Die Zeit  $T(9,10)$  entspricht ca. dem 5- bis 7fachen der Zeit  $T(5,6)$ . Im Bereich 10-12 erfolgt das Wachstum der entstandenen aktiven Zentren, da die Umgebung der aktiven Zentren an Atomen verarmt, weil sich keine weiteren Nukleationskeime bilden. Die Stromdichte im Bereich 11-12 entspricht ca. dem 2,5- bis 3fachen der Stromdichte bei 5-6. Im Bereich 13-14 wird die entstandene Mikrostrukturierung auf der Oberfläche der gebildeten Kalotten durch diesen weiteren Verchromungsschritt geglättet. Die Temperatur im Schritt 13-14 muss konstant bei 40 °C gehalten werden.

Es wurde eine inselartige Cr-Schicht erhalten. Die eine Rauigkeit  $R_z$  (gemessen mittels Hommeltester T1000) betrug 31  $\mu\text{m}$  und die Anzahl der Tragepunkte 56/cm.



## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von nanostrukturierten Chromschichten auf einem Substrat, wobei die Chromschichten galvanisch aus einem Bad, umfassend eine wässrige Lösung von Chromsäure und gegebenenfalls Fremdsäuren bzw. deren Salze, mittels Gleichstrom abgeschieden werden, dadurch gekennzeichnet, dass

folgende Verfahrensschritte durchgeführt werden:

a) Anätzen des Substrats;

b) stromloses Rasten;

c) Anlegen von Gleichstrom mit einer ersten Stromdichte für eine erste Zeitspanne, um eine gewünschte Chromschicht wachsen zu lassen;

d) Anlegen von pulsierendem Gleichstrom mit einer zweiten Stromdichte und einer positiven Amplitude der zweiten Stromdichte, wobei die zweite Stromdichte höher ist als die erste Stromdichte, für eine zweite Zeitspanne zur Ausbildung einer Nanostruktur auf der Cr-Oberfläche.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Amplitude in Schritt d) 10 – 100 % der zweiten Stromdichte entspricht.

3. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

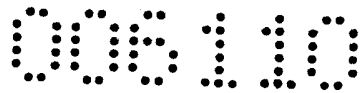
der pulsierende Gleichstrom gemäß folgendem Schema angelegt wird:

0,1-5 s bei der zweiten Stromdichte,

0,1-10 s bei der Amplitude der zweiten Stromdichte.

4. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

die zweite Zeitspanne in Schritt d) 5-20 min beträgt.



5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Zeitspanne in Schritt c) etwa 1-5 min beträgt, wodurch eine inselartige Cr-Schicht erzeugt wird, und zwischen Schritt c) und d) ein stromloses Rasten erfolgt, wodurch kleine Cr-Inseln aufgelöst werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Zeitspanne in Schritt c) etwa 10-20 min beträgt, wodurch eine durchgehende Cr-Haftschrift auf dem Substrat erzeugt wird.
7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Stromdichte 20-40 A/dm<sup>2</sup> beträgt.
8. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Stromdichte > 50 A/dm<sup>2</sup> beträgt.
9. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei 38-43 °C durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach Schritt d) Schritt f) Anlegen von Gleichstrom mit einer ersten Stromdichte durchgeführt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass nach Schritt d) ein Schritt e) durchgeführt wird, bei dem ein anodischer Strom angelegt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass

005110

nach Schritt d) Schritt e), wie in Anspruch 11 definiert, und Schritt f), wie in Anspruch 10 definiert, durchgeführt wird.

Wien, am 3. Juni 2008

Vassilios POLYDOROS

durch:

Häupl & Ellmeyer KEG

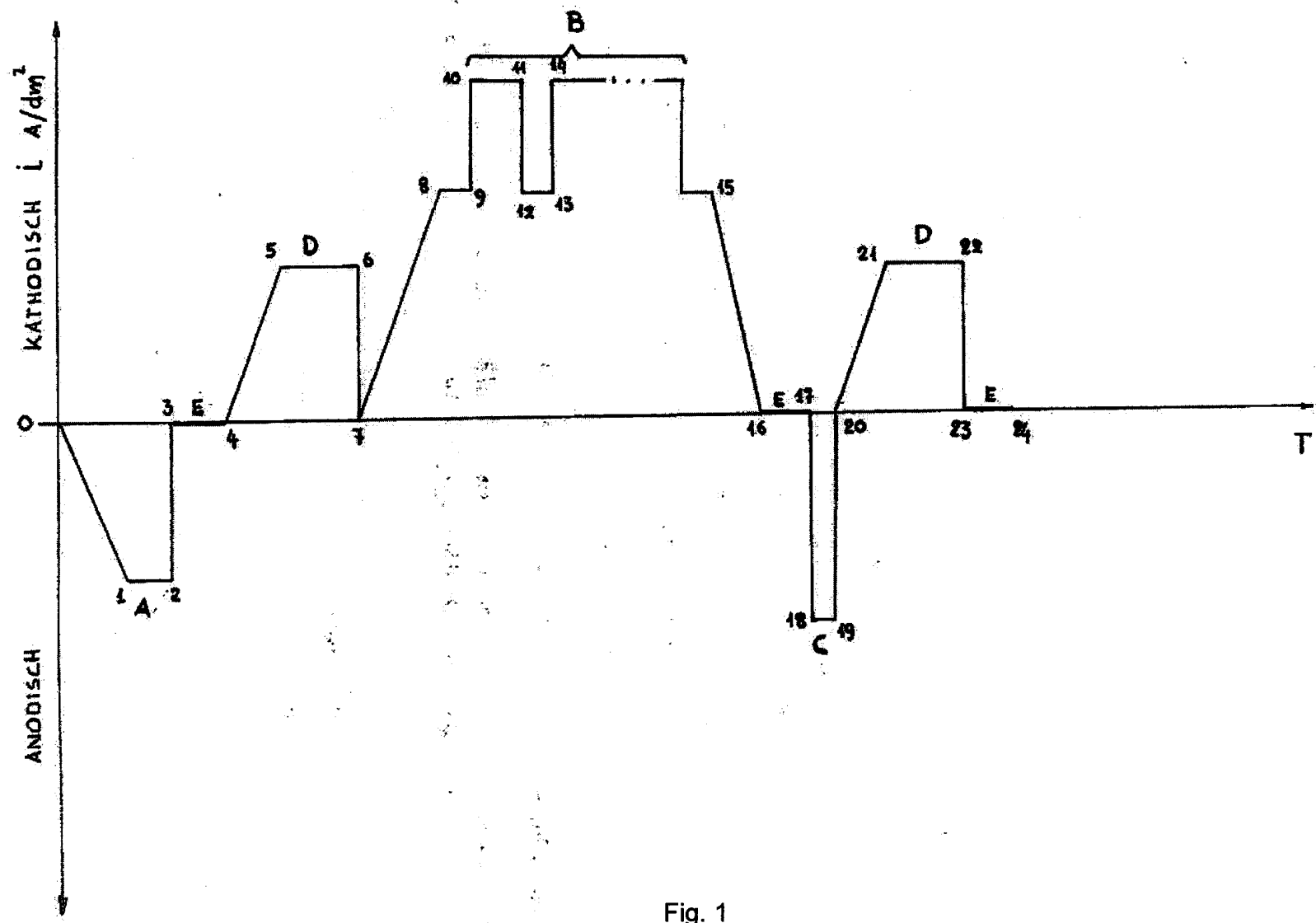
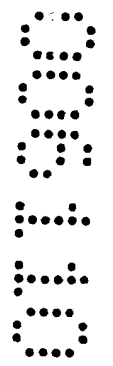


Fig. 1



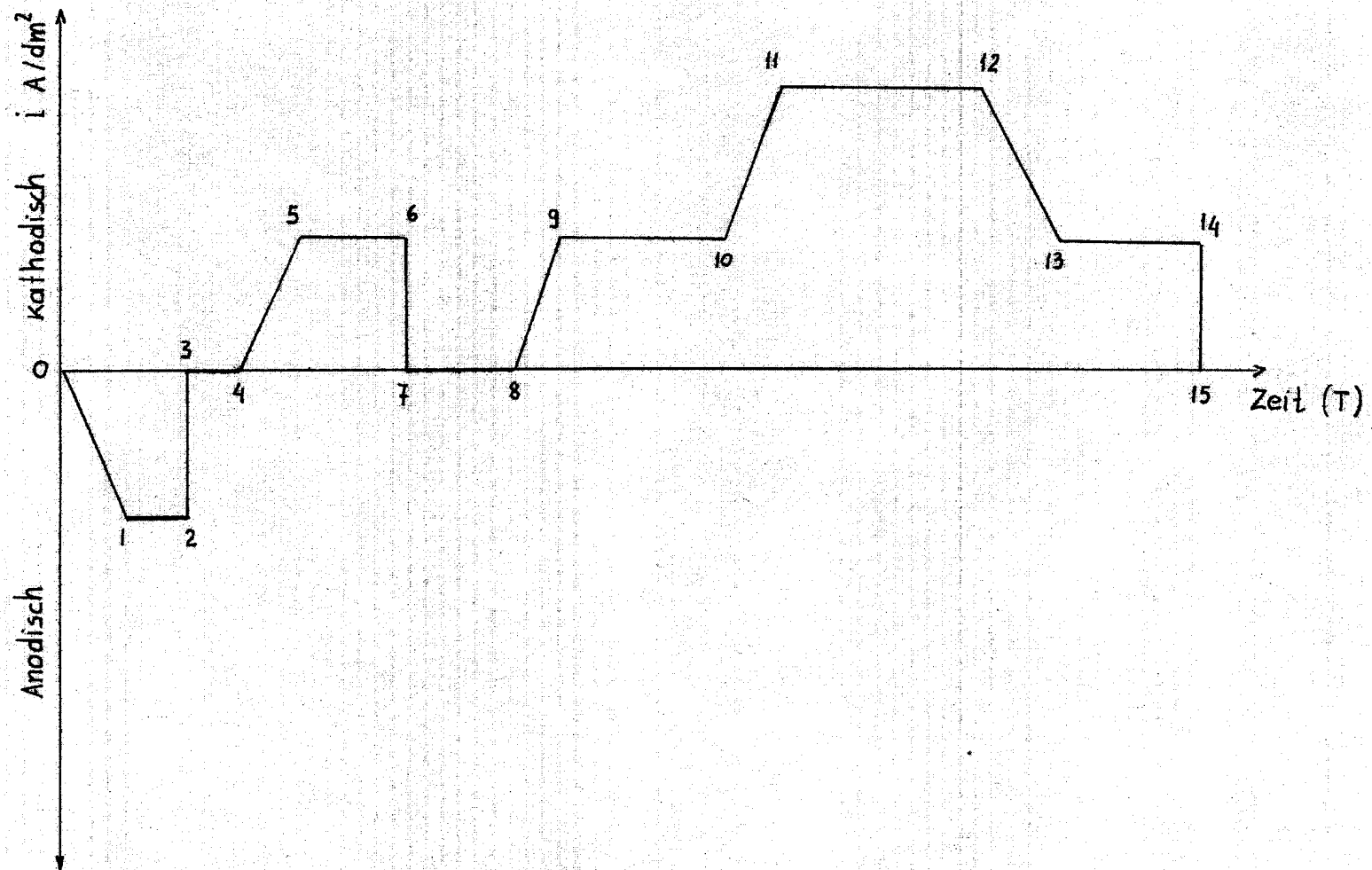


Fig. 2

