

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 280 886 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **13.05.92**

51

Int. Cl.⁵: **C25D 11/02**

21

Anmeldenummer: **88101400.5**

22

Anmeldetag: **01.02.88**

54

Verfahren zur Herstellung dekorativer Überzüge auf Metallen.

30

Priorität: **02.02.87 DD 299618**
02.02.87 DD 299620

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.09.88 Patentblatt 88/36

45

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
13.05.92 Patentblatt 92/20

84

Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI NL

56

Entgegenhaltungen:
US-A- 3 956 080

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 97, Nr. 8, August 1982, Seite 481, Zusammenfassung Nr. 63082b, Columbus, Ohio, US; & SU-A-926 084 (INSTITUTE OF INORGANIC CHEMISTRY, NOVOSIBIRSK) 07-05-1982

METALLOBERFLÄCHE, Band 40, Nr. 12, Dezember 1986, Seiten 539-540, Carl Hanser Verlag, München, DE; P. KURZE et al.: "Beschichten durch anodische Oxidation unter Funkenentladung (ANOF)"

73

Patentinhaber: **AHC-Oberflächentechnik Friebe & Reininghaus GmbH**
Boelckestrasse 33-57
W-5014 Kerpen/Erft(DE)

72

Erfinder: **Krysmann, Waldemar, Dr. rer. nat.**
Fritz-Schmenkel-Strasse 37
O-9071 Chemnitz(DE)
Erfinder: **Kurze, Peter, Dr. sc. nat.**
Hauptstrasse 48
O-9109 Oberlichtenau(DE)
Erfinder: **Berger, Maria, Chem.-Ing.**
Wenzel-Verner-Strasse 37
O-9044 Chemnitz(DE)
Erfinder: **Rabending, Klaus, Dr.rer.nat.**
Arthur-Beil-Strasse 44
O-9115 Taura(DE)
Erfinder: **Schreckenbach, Joachim,**
Dipl.-Chem.
Am Hohen Hain 19c
O-9102 Limbach-Oberfrohne(DE)
Erfinder: **Schwarz, Thomas, Dipl.-Ing.**
Karl-Marx-Allee 29
O-9002 Chemnitz(DE)
Erfinder: **Hartmann, Karl-Heinz, Dipl.-Ing.**
Marktstrasse 11
O-4301 Güntersberge(DE)

EP 0 280 886 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 280 886 B1

⑦⁷⁴ Vertreter: **Kohlmann, Karl Friedrich, Dipl.-Ing.
et al**
**Hoffmann, Eitle & Partner Arabellastrasse 4
(Sternhaus)**
W-8000 München 81(DE)

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung dekorativer Ueberzuege auf Metallen, insbesondere auf Aluminium, Titanium, Niobium, Zirkonium, Tantal und deren Legierungen, vorzugsweise fuer die Schmuckindustrie, das Kunstgewerbe, den Geraetebau, Verkleidungen sowie Muenzen, Metallplastiken und Plaketten.

Um auf relativ billigen, leicht be- und verarbeitbaren Metallen nichtglaenzende, matte Oberflaechen zu erzielen, werden gegenwaertig spezielle Mehrstufenverfahren angewandt, die die Oberflaeche aufrauen, strukturieren, beschichten, einfaerben und versiegeln.

Auf den konventionellen Metallen der Schmuck- bzw. Bijouterieindustrie z.B. Silber, Gold, Platin, sind derartig matte Oberflaechen direkt nicht und indirekt nur durch organische bzw. anorganische Deckschichten zu erreichen. Sie mindern aber optisch den Wert des edlen und teuren Grundmaterials. Bekannte Verfahren zur Herstellung dekorativer, auch farbiger Metalloberflaechen sind der Kalcior-Prozess bzw. das Farbanodisieren (US-3031387). Dabei wird die Farbe direkt durch den Elektrolyten erzeugt, oder es werden zur Farbgebung organische Farbstoffe bzw. anorganische Farbpigmente in die transparente Traegerschicht nachfolgend eingelagert. Diese Traegerschicht wird, wie z.B. beim Aluminium, durch Eloxieren mittels Gleich- oder Wechselstrom in schwefel-, phosphor-, malein-, salicyl-oxalsaurer Elektrolyten hergestellt. Derartige Oberflaechen zeigen aber immer einen "kalten" Glanz. Ausserdem ist bei diesen relativ teuren Mehrstufenprozessen eine homogene Oberflaechendekorierung an z.B. Plastiken, Plaketten, Hohlkoerpern, grazilen Gebilden, Eroschen usw. nicht, oder nur mit hohem technischen Aufwand realisierbar. Weiterhin sind durch anodische Oxidation von Aluminium hergestellte transparente Schichten aus Aluminiumoxid bekannt, die anschliessend mit verschiedenen Farbstoffen eingefaebrt werden koennen (US-A-3031387). Da diese Schichten transparent sind, bleibt immer der metallische Glanz der Oberflaeche erhalten. Die zur Faerbung der Schichten verwendeten organischen Verbindungen werden ausserdem durch Umwelteinfluesse wie Strahlung, Temperatur und Luftfeuchtigkeit beeinflusst und veraendern ihren Farbton.

Auch in der Schmuckindustrie sind verschiedenartige dekorative Metalloberflaechen bekannt. So wird beispielsweise im DD-WP 204845 der Einsatz von Elektronikteilen als Schmuck beschrieben. In DE-A-1446289 wird ein spezielles Emaillierverfahren fuer dekorative Ueberzuege auf Schmuck vorgestellt. Auch eingefaebrte, eloxierte Aluminiumteile werden als Schmuckelemente verwendet.

Aus Metalloberflaeche, Band 40, Nr. 12, Dezember 1986, Seiten 539-540, Carl Hanser Verlag Muenchen, DE; P. Kurze et al: "Beschichten durch anodische Oxidation unter Funkenentladung" ist ein Verfahren zur Herstellung von Oxidschichten bis 25 μm Dichte auf Aluminiumsubstrat bekannt, wobei das Metall unter Funkenentladung bei Impulsstromdichten von 0,1-0,3 A/cm^2 in einem waebigen Elektrolyten anodisiert wird. Durch Zusatz von Metallsalzen zum Elektrolyten kann man auch farbige Schichten dabei erzeugen. Weiterhin ist aus Chemical Abstracts, Band 97, Nr. 8, August 1982, Seite 481, Zusammenfassung Nr. 63082 b, Columbus, Ohio, US & SU-A-926 084 bekannt, Schwarz- und Buntmetalle mit Ueberzuegen durch anodisches Pulsen in 0,5-5% Natriumaluminatlösungen zu versehen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, durch welches auf beliebig geformten Oberflaechen der Metalle Aluminium, Titanium, Niobium, Zirkonium, Tantal und deren Legierungen optisch attraktive, dekorativ wirkende matte, weisse, schwarze oder farbige Schichten allseitig mit hoher Masshaltigkeit, Haftfestigkeit und Farbhomogenitaet erzeugt werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemaeb durch ein Verfahren zur Herstellung dekorativer Ueberzuege auf den sperrschichtbildenden Metallen Aluminium, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal oder deren Legierungen durch eine elektrochemische impulsspannungsbestimmte und plasmachemische anodische Reaktion in einem waebigen Elektrolyten gelöst, wobei man bei

- Spannungsspitzen von 250 V bis 750 V
- Impulszeiten von 20 μs bis 2 ms
- Impulsfrequenzen von 35 Hz bis 300 Hz
- Impulsstroemen von 10 A bis 120 A
- mittleren Stromdichten von 0,1 A/cm^2 bis 1 A/cm^2 und
- Elektrolytttemperaturen von 318 K bis 360 K

unter Ausbildung von matten, konturentreuen, dekorativen Schichten mit einer homogenen Dicke von 3 μm bis 30 μm arbeitet.

Es wurde gefunden, dass die Spannungswerte, die in der Strom-Spannungs-Charakteristik der Elektrolyt-Metall-Paarung dem Bogenentladungsbereich zugeordnet werden und ueblicher Weise zur Schichtzerstoerung fuehren, aber bei Impulsbetrieb bis 300 Hz eine allseitig homogene Schichtausbildung ergeben.

Es hat sich gezeigt, dass durch den Impulsbetrieb insbesondere mit Nadelimpulscharakter der Partialanodenbereich stark minimiert und der Energieeintrag in die Unterlage so lokalisiert wird, dass die Einzelentladungsbrennflecke sich stark ueberlappen und zu einer gleichmaessigen Schichtdicke mit nur geringer Rauheit fuehren. Der erfindungsgemaesse Impulsbetrieb ermoeglicht ausserdem, dass

auch in Elektrolyten mit hoher Konzentration (bis 20 %) an Uebergangsmetallionen farbige Schichten von hoher Qualitaet und Farbtiefe gebildet werden. Weiterhin wurde gefunden, dass eine Temperatur von 318 K bis 360 K der Elektrolyten mit farbgebenden Zusaetzen die Farbausbildung der Schicht foerdert und mittlere Stromdichten von 0,1 A bis 1,0 A cm⁻² zu besonders matten Oberflaechen fuehrten. Ueberraschend hat sich auch gezeigt, dass z.B. in einem Kobaltionen enthaltenden Elektrolyten bei Impulsspannungsbetrieb auf Aluminium nicht die bekannten schwarzgrauen Abscheidungen von Kobaltoxidverbindungen auf der Metalloberflaeche auftreten, sondern ein optisch und mechanisch hochwertiger Ueberzug aus mattblauem Kobalt-Aluminium-Spinell entsteht.

Auf diese Weise erzeugen Kupferionen in dem Elektrolyten bei gleichen Konzentrationen von 1 % bis 20 % hellgelbe bis ockerfarbene, Manganionen rosa- bis umbrafarbene, Chromionen gruene bis schwarze, Eisenionen hellgraue bis tiefschwarze, Molybdaenionen hellgraue bis dunkelgraue Schichten.

Die nach dem erfindungsgemaessen Verfahren erzeugten Schichten weisen eine mittlere Oberflaechenrauheit von 4 µm bis 20 µm auf und bestehen aus zwei unterschiedlichen Schichtbereichen. Der der Metalloberflaeche angrenzende Schichtbereich ist transparent bzw. weiss und besitzt eine Dicke von 0,1 µm bis 1,5 µm. Der sich diesem transparenten bzw. weissen Schichtbereich anschliessende Deckschichtbereich ist weiss, schwarz, farbig, matt und opak und weist eine Dicke von 3 µm bis 25 µm auf. Bei einer erfindungsgemaess maximal erreichbaren Schichtdicke von 30 µm tritt zwischen transparentem bzw. weissem Schichtbereich und dem Deckschichtbereich eine Uebergangszone auf. Der transparente bzw. weisse Schichtbereich enthaelt keine farbgebenden Uebergangsmetallionen und wirkt als Haftvermittler zum Deckschichtbereich.

Die Gitterparameterabweichungen des Metalls zum transparenten Schichtbereich sind wegen des Feldkristallisationseffektes gering, so dass keine mechanischen Spannungen an den Grenzflaechen Metall-Metalloxid transparenter bzw. weisser Schichtbereiche auftreten. Da ausserdem der transparente bzw. weisse Schichtbereich und der Deckschichtbereich aus dem gleichen Grundmetalloxid bestehen, ist trotz der Gitteraufweitung der Oxide im Deckschichtbereich, auch bedingt durch eingebaute Uebergangsmetallionen, eine hohe Verbundstabilitaet zwischen beiden Oxidschichten gewährleistet. Die Farbigkeit im Deckschichtbereich ist durch die Einlagerung von Uebergangsmetallionen bedingt. Bei diesen anorganischen Farbkoepern ist die Gefahr des Ausbleichens nicht gegeben. Es entstehen lichtechte Spinelle oder Misch-

oxide. Durch eine erfindungsgemaesse, mehrfache anodische Behandlung in verschiedenen Elektrolyten koennen mehrere verschiedenfarbige Deckschichtbereiche gebildet werden, so dass homogene und/oder heterogene Farbverteilungen entstehen. Das matte Aussehen dieser dekorativen Ueberzuege wird durch deren sehr geringen Glanz charakterisiert. Glanzmessungen nach RICHTER ergaben unabhaengig vom Reflexionswinkel Glanzzahlen von 0,5 bis 1,5. Das bedeutet eine voellig matte Oberflaeche. Unterschiedliche Konzentrationen der Uebergangsmetallionen im Deckschichtbereich, deren Masseanteil sich bis 20 % bewegt, ergaben Farbschattierungen verbunden mit einem homogenen oder marmorierten oder gesprenkelten oder geflammten oder mosaikartigen Aussehen. Die Metalloberflaechen koennen ganz oder teilweise mit der anodischen Oxidschicht versehen sein. Durch Kombination von Oberflaechenbezirken mit verschiedenfarbigen und transparenten und/oder interferenzfarbenen und/oder anderen konventionellen anodischen Ueberzuegen ergeben sich viele Gestaltungsvarianten.

Schmuckartikel, die mit dem erfindungsgemaessen Verfahren behandelt sind, zeichnen sich durch eine gute Koerpervertraeglichkeit aus, weil die chemisch indifferenten Oxidschichten einen direkten Kontakt zwischen Metall und Haut verhindern.

Die Erfindung soll nachstehend an 5 Ausfuehrungsbeispielen naeher erlaeutert werden.

1. Manschettenknoepfe aus Titan sind in einem Elektrolyten welcher 0,1 mol/l Na₂B₄O₇ und 0,5 mol/l KH₂PO₄ enthaelt als Anode geschaltet und bei einer Spannung von 60 V mit einer intensiv roten arteigenen Oxidschicht versehen. Die Knoepfe werden je zur Haelfte mit einer Schutzvorrichtung abgedeckt und in einem waessrigen Elektrolyten der Zusammensetzung 0,5 mol/l NaF, 0,3 mol/l NaH₂PO₄, 0,1 mol/l Na₂B₄O₇ und 0,5 mol/l K₄[Fe(CN)₆] bei einem pH-Wert von 8 bei einer Impulsstromdichte von 0,1 A/cm² und einer Zeit von 60 Sekunden anodisch oxidiert. Es entsteht eine Kombination von einer tiefroten interferenzfarbenen arteigenen Schicht mit einer tiefschwarzen matten oxidkeramischen Schicht.

2. Eine Nachbildung einer antiken Gemme (Portraet) aus einer Aluminiumlegierung ist in einem waessrigen Elektrolyten der Konzentration 0,5 mol/l NaF, 0,5 mol/l NaH₂PO₄ und 0,1 mol/l Na₂B₄O₇ bei einer Impulsstromdichte von 0,2 A/cm² und einer Impulsspannung von 110 V anodisch oxidiert worden. Auf dem Schmuckgegenstand entsteht eine weisse, matte, porzellanartige Schicht mit einem elfenbeinartigen Ausse-

hen. Die Oberflächenrauheit beträgt 7,6 μm und die mittlere Schichtdicke 10,1 μm . Das Porträt ist konturengetreu wiedergegeben.

3. Eine Aluminiumbrosche mit 12 cm^2 Oberfläche und den Initialen C.D. wird in einem wässrigen Elektrolyten von 338 K, der 2 %ig an NaF, 7 %ig an NaH_2PO_4 , 4 %ig an $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 0,5 %ig an NH_4F und 1 %ig an ammoniakalischem $\text{Co}(\text{OH})_2$ ist, als Anode geschaltet und mittels Impulsspannung bei Spannungsspitzen von 500 V, einer Impulszeit von 1 ms und einer Impulsfrequenz von 100 Hz beschichtet. Der maximale Impulsstrom wurde mit 50 A gemessen. Es entsteht eine mattblaue, nichtglänzende Oberfläche von hohem dekorativem Wert. Die konturengetreue Wiedergabe der Initialen ist mit einer Abweichung von nur 8 μm nach der Beschichtung gewährleistet.

4. Eine Frontplatte eines elektronischen Verstärkers von 400 cm^2 Oberfläche aus Aluminium Al 99,5 wird in einem wässrigen Elektrolyten, der 4%ig an NaF, 6 %ig an NaCO_3 und 4 %ig an $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ist, anodisch mit Impulsspannung behandelt. Dabei betragen die Impulsspannungsspitzen 410 V, bei Impulszeiten von 0,5 ms, einem Impulsstrom von 35 A und einer Impulsfrequenz von 100 Hz. Nach 10 min Behandlungszeit ist die Frontplatte mit einer weissen, matten, porzellanartig aussehenden, dekorativ wirkenden Schicht von 9 μm Stärke allseitig homogen überzogen.

5. Ein Bilderrahmen mit Mustergravur und 840 cm^2 Oberfläche wird vorderseitig nach Maskierung der Rückseite dekorativ in einem Elektrolyten, der 2 % KMnO_4 , 6 % NaF, 7 % NaH_2PO_4 , 3 % NH_4F und 4 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ enthält, bei Impulsspannungsspitzen von 550 V, Impulsstromspitzen von 58 A, Impulszeiten von 1,2 ms und Impulsfrequenzen von 100 Hz beschichtet. Die gebildete hell- bis rosabraune Schicht von 7 μm Stärke ist glanzlos, hat keramikartiges Aussehen und ist von besonderer dekorativer Ausstrahlung. Die Mustergravur wird konturengetreu mit einer gleichmässigen Veränderung von nur 12 μm nach der Beschichtung wiedergegeben. Die mittlere Rauheit beträgt 8 μm .

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung dekorativer Überzüge auf den sperrschichtbildenden Metallen Aluminium, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal oder deren Legierungen, durch eine impulsspannungsbestimmte elektrochemische und plasma-chemische anodische Reaktion in einem wäßri-

gen Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei

- Spannungsspitzen von 250 V bis 750 V
- Impulszeiten von 20 μs bis 2 ms
- Impulsfrequenzen von 35 Hz bis 300 Hz
- Impulsströmen von 10 A bis 120 A
- mittleren Stromdichten von 0,1 A/cm^2 bis 1 A/cm^2 und
- Elektrolyttemperaturen von 318 K bis 360 K

unter Ausbildung von matten, konturengetreuen, dekorativen Schichten mit einer homogenen Dicke von 3 μm bis 30 μm durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Übergangsmetallionenhaltige Zusätze, bei einer Konzentration von 1 % bis 20 % im wässrigen Elektrolyten, farbige oder schwarze, matte Schichten erzeugt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man durch eine mehrfache Verfahrensanwendung mit verschiedenen Elektrolyten mehrschichtige homogene und/oder mehrfarbige heterogene Schichtstrukturen erzeugt.
4. Verfahren nach Patentanspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Unterlage Schmuckgegenstände oder Gegenstände mit Gravuren verwendet werden.
5. Verfahren nach Patentanspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Unterlage ebene grossflächige Elemente verwendet werden.

Claims

1. A process for the production of decorative coatings on the metals aluminium, titanium, zirconium, niobium, tantalum or alloys thereof, which form barrier layers, by a pulsed-voltage-controlled, electrochemical and plasma-chemical, anodic reaction in an aqueous electrolyte, characterised in that the reaction is carried out with
 - voltage peaks of 250 V to 750 V
 - pulse times of 20 μs to 2 ms
 - pulse frequencies of 35 Hz to 300 Hz
 - pulsed currents of 10 A to 120 A
 - average current densities of 0.1 A/cm^2 to 1 A/cm^2 and

- electrolyte temperatures of 318 K to 360 K
 with the formation of matt, decorative coatings, possessing faithfully reproduced contours, in a homogeneous thickness of 3 μm to 30 μm . 5
- 2.** A process as claimed in Claim 1, characterised in that coloured or black, matt coatings are produced by additives containing transition metal ions, in a concentration of 1% to 20%, to the aqueous electrolyte. 10
- 3.** A process as claimed in Claim 1 and 2, characterised in that multi-layer homogeneous and/or multi-colour, heterogeneous coating structures are formed by multiple application of the process using different electrolytes. 15
- 4.** A process as claimed in Claims 1 to 3, characterised in that articles of jewellery or engraved objects are used as a base. 20
- 5.** A process as claimed in Claims 1 to 3, characterised in that flat, large-surfaced elements are used as a base. 25

Revendications

- 1.** Procédé de fabrication de revêtements décoratifs sur métaux formant une couche de barrage, que sont l'aluminium, le titane, le zirconium, le niobium, le tantale ou leurs alliages, au moyen d'une réaction anodique électrochimique ou plasmachimique provoquée par une tension d'impulsion, dans des électrolytes aqueux, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction avec :
 - des pointes de tension de 250 V à 750 V
 - des durées d'impulsion de 20 μs à 2 ms
 - des fréquences d'impulsion de 35 Hz à 300 Hz
 - des courants d'impulsion de 10 A à 120 A
 - des densités de courant moyennes de 0,1 A/cm² à 1 A/cm² et
 - des températures d'électrolytes allant de 318 °K à 360 °K
 en réalisant des couches mates, épousant un contour, décoratives, d'une épaisseur de 3 μm à 30 μm .
- 2.** Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on produit des couches mates, colorées ou noires, par utilisation d'électrolytes aqueux contenant des ions métalliques de transition, pour une concentration de 1 % à 20 %.