



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

213 910

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 03 C 17/22

## AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP.C 03 C/2481 723

(22) 23.03.83

(44) 26.09.84

(71) AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR, BERLIN, DD  
(72) BODEN, GOTTFRIED, DR.; RICHTER, EDGAR, DR.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG GOLDFARBENER DEKORE AUF GLAS- ODER KERAMIKGEGENSTAENDEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung goldfarbener Dekore auf Glas- oder Keramikgegenständen. Das Ziel der Erfindung besteht darin, ohne Verwendung von Gold oder Goldverbindungen und ohne Einsatz von Vakuumapparaturen dauerhafte und abriebfeste goldglänzende Überzüge auf Glas- und Keramikgegenständen zu erzeugen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten Verfahrensschritt aus  $TiCl_4$  und Ammoniak feste Titan-Stickstoff-Chlorverbindungen der Zusammensetzung 25–50 Ma-% Titan, 10–25 Ma-% Stickstoff und 35–55 Ma-% Chlor gebildet werden, die dann in einem zweiten Verfahrensschritt bei Temperaturen zwischen 850 und 1350°C im Ammoniakstrom sublimiert werden und sich dabei auf den Glas- oder Porzellangegenständen als goldfarbenes Dekor abscheiden.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur goldfarbenen Dekoration von Glas- und Keramikgegenständen mittels TiN. Dabei werden vorzugsweise bei hohen Temperaturen erweichende Gläser, wie Rasotherm- und Kieselgläser, Glaskeramiken und Keramiken wie z.B. Porzellangegenstände, mit einem dauerhaften goldfarbenen Dekor versehen.

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Goldfarbene Dekore auf Glas- und Keramikgegenständen wurden bisher vor allem unter Verwendung von Goldsalzen aufgebracht. Dabei wurde das Goldsalz z.B. in Form einer terpentinöhlhaltigen Suspension auf den zu dekorierenden Gegenstand aufgetragen und durch nachfolgendes Erhitzen der goldglänzende festhaftende Überzug erzeugt. Der Nachteil dieses - an sich bewährten - Verfahrens besteht vor allem in der Verwendung der teureren Goldverbindungen.

Eine weitere Möglichkeit, goldfarbene Dekore auf Glas- und Keramikgegenstände aufzubringen, besteht in der Beschichtung mit TiN, die einmal durch chemische Dampfphasenabscheidung (CVD-Prozeß) von TiN oder durch ionengestütztes reaktives Sputtern (PVD-Prozeß) von Titan in einer Stickstoff-atmosphäre durchgeführt werden kann.

Diese Verfahren sind jedoch mit hohen Investitionskosten für die Beschichtungs- und Vakuumapparaturen verbunden.  
(7. Tagung Hochvakuum, Grenzflächen, Dünne Schichten  
2. - 5. 3. 81 Dresden; 7. Internat. Pulvermetallurgische  
Tagung 22. - 24. 9. 81 Dresden).

## Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung goldfarbener Dekore

auf Glas- und Keramikgegenstände ohne Verwendung von Gold oder Goldverbindungen und ohne Einsatz kostenaufwendiger Beschichtungsapparaturen.

#### Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Dekoration von Gegenständen aus Glas oder Keramik mit goldfarbenen Mustern oder Flächen zu schaffen, bei dem Gold vollständig durch goldfarbene Titan-Stickstoff-Verbindungen ersetzt ist und diese auf relativ einfache Weise erzeugt und auf die entsprechenden Gegenstände aufgebracht werden. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß aus den leicht verfügbaren Verbindungen  $TiCl_4$  (flüssig) und Ammoniak (gasförmig) in einem ersten Verfahrensschritt feste Titan-Stickstoff-Chlor-Verbindungen hergestellt werden, die dann in einem zweiten Verfahrensschritt thermisch als goldfarbene dünne TiN-Schicht auf den entsprechenden Gegenstand aufsublimiert werden.

Die festen Titan-Stickstoff-Chlor-Verbindungen, die in der Literatur (A. Brager, Acta physicochim. URSS 11, 617, (1939); H. Gmelin "Handbuch der Anorganischen Chemie" 8. Auflage 1954 ff) als  $TiCl_4 \cdot nNH_3$  ( $4 \leq n \leq 8$ ), also als  $TiCl_4$ -Ammoniakate, bezeichnet werden, entstehen bereits durch Einleiten von Ammoniak in  $TiCl_4$  bei Raumtemperatur oder durch Zusammentreffen von  $TiCl_4$ -Dämpfen und Ammoniak in einem Hohlgefäß. Diese gelben bis rotbraunen Verbindungen haben entsprechend den Reaktionsbedingungen eine Zusammensetzung von 25 bis 50 Ma-% Titan, 10 bis 25 Ma-% Stickstoff und 40 bis 55 Ma-% Chlor (zum Vergleich:  $TiCl_4$ : 25,3 Ma-% Ti, 74,7 Ma-% Cl, TiN: 77,4 Ma-% Ti, 22,6 Ma-% N).

Sie sind als noch relativ chlorhaltige Titanamidochloride, die über NH-Brücken teilweise und relativ niedrig kondensiert sind, aufzufassen. Wird die Reaktion zwischen  $TiCl_4$  und  $NH_3$  bei höheren Temperaturen, z.B. bei 300 - 500 °C

durchgeführt, entstehen titanreichere und chlorärmere höherkondensierte Verbindungen einer Zusammensetzung 35 bis 50 Ma-% Titan, 15 bis 25 Ma-% Stickstoff und 35 bis 50 Ma-% Chlor, die grau bis braun gefärbt sind. Diese festen, an der Luft beständigen und lagerfähigen Titan-Stickstoff-Chlor-Verbindungen werden im zweiten Verfahrensschritt in einem Reaktionsrohr bei Temperaturen zwischen 850 und 1350 °C im Ammoniakstrom sublimiert. Dabei erfolgt unter Chlorwasserstoffabspaltung eine weitere Kondensation der Ti-N-Cl-Verbindungen unter Reduktion des Ti(IV) zu Ti(III). Das dabei gebildete TiN wird als dünne goldglänzende Schicht auf den ebenfalls im Reaktionsrohr sich befindlichen Glas- oder Keramikgegenständen niedergeschlagen. Durch Abdecken dieser Gegenstände mit Masken aus Keramik oder Kieselglas können goldfarbene Muster erzeugt werden.

Bei der Herstellung der Ti-N-Cl-Verbindungen und bei der Umsetzung und Sublimation dieser Verbindungen zu goldfarbenen TiN ist ein Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff erforderlich, da sich bei Anwesenheit von  $H_2O$  und  $O_2$  weiße Titan-Sauerstoff-Verbindungen, im Extremfall  $TiO_2$  bilden. Die Reaktion wird vorteilhafterweise im Ammoniaküberschuß durchgeführt, um eine vollständige Umsetzung des  $TiCl_4$  zu erreichen.

#### Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch folgende Ausführungsbeispiele noch näher erläutert, wobei die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

##### Beispiel 1

Auf 50 °C erwärmtes  $TiCl_4$  wird mittels eines trockenen Stickstoffstromes in ein Reaktionsgefäß geführt, in das durch eine zweite Öffnung trockener Ammoniak eingeleitet

wird. Dabei bilden sich unter exothermer Wärmetönung rötliche, pulverförmige Ti-N-Cl-Verbindungen (28 Ma-% Titan, 17 Ma-% Stickstoff, 48,5 Ma-% Chlor, 6,5 Ma-% Wasserstoff), die sich an den Wänden und am Boden des Gefäßes absetzen und die an der Luft beständig sind.

Diese Verbindungen werden in einem Kieselglasrohr bei 1100 °C im trockenen Ammoniakstrom sublimiert. Dabei werden die zu beschichtenden und mit einer Maske teilweise abgedeckten Prozellangegenstände in unmittelbarer Nähe des Ti-N-Cl Zwischenproduktes gebracht und dadurch in den Aussparungen der Maske mit einem goldfarbenen Überzug versehen. Dieser Überzug ist wischfest und widerstandsfähig gegenüber Spülungen.

#### Beispiel 2

Die im Beispiel 1 hergestellte Ti-N-Cl-Verbindung wird in einem Korundrohr bei 1250 °C im trockenen Ammoniakstrom erhitzt. Dadurch sublimiert goldfarbenes TiN auf Porzellangegenstände, die sich neben dem Schiffchen mit der Ausgangsverbindung, aber noch in der heißen Zone, befinden. Die Porzellangegenstände, die bis auf den Rand mit einer Keramikmaske abgedeckt wurden, werden auf diese Weise am Rande goldfarben dekoriert. Die Beschichtung ist wischfest und widerstandsfähig gegenüber Spüllösungen.

#### Beispiel 3

In ein Reaktionsrohr, durch das trockener Ammoniak geleitet wurde, wurde bei 350 °C mittels eines trockenen Stickstoffstromes  $TiCl_4$  eingesprührt. Dabei bildeten sich graue Ti-N-Cl-Verbindungen der Zusammensetzung 37 Ma-% Titan, 15 Ma-% Stickstoff, 46 Ma-% Chlor, 2 Ma-% Wasserstoff. Diese Verbindungen werden in einem Keramikrohr bei Temperaturen von 850 °C im Ammoniakstrom auf Gegenstände aus Rasothermglass, die teilweise mit einer Maske bedeckt waren, aufsublimiert. Dabei bildet sich auf den Gläsern an den von der Maske freigelassenen Flächen ein goldfarbener Überzug, der eine gute Wisch- und Abriebfestigkeit aufweist.

## Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung goldfarbener Dekore auf Glas- oder Keramikgegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß aus flüssigem  $TiCl_4$  und gasförmigem Ammoniak feste Titan-Stickstoff-Chlorverbindungen hergestellt werden, die dann im Ammoniakstrom bei Temperaturen zwischen 850 und 1350 °C auf die ebenfalls in der heißen Zone befindlichen Gegenstände sublimiert werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die festen Ti-N-Cl-Verbindungen bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 500 °C mit einer Zusammensetzung zwischen 25-50 Ma-% Titan, 10-25 Ma-% Stickstoff und 35-55 Ma-% Chlor hergestellt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sublimation des Ti-N-Cl-Produktes im Ammoniaküberschuß erfolgt.