

CH 684617 B5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 684617 B5

51 Int. Cl.: C 23 C 14/06
G 04 B 37/22

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT B5

Die technischen Unterlagen stimmen überein mit der beigehefteten Auslegeschrift Nr. 684 617 G

21 Gesuchsnummer: 970/92

22 Anmeldungsdatum: 26.03.1992

42 Gesuch bekanntgemacht: 15.11.1994

44 Auslegeschrift veröffentlicht: 15.11.1994

24 Patent erteilt: 15.05.1995

45 Patentschrift veröffentlicht: 15.05.1995

73 Inhaber:
W. Blösch AG, Grenchen

72 Erfinder:
Curtins, Hermann, Grenchen

74 Vertreter:
Ammann Patentanwälte AG Bern, Bern

54 Oberflächenbeschichtung.

57 Eine Schutzbeschichtung mit Stahlfarbe wird mit Metall-Stickstoff-Schichten erhalten, wobei das Atomzahlverhältnis zwischen der Gesamtmenge an Metall zu Stickstoff jedenfalls grösser als eins, bevorzugt zu zwei gewählt wird. Besonders Chrom als Metallkomponente bietet dabei eine sehr gute Farbstabilität, während Titananteile die mechanischen Eigenschaften verbessern.



CH 684617 B5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 684617 G A3

⑤① Int. Cl.⁵: C 23 C 14/06
G 04 B 37/22

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ AUSLEGESCHRIFT A3

⑳① Gesuchsnummer: 970/92

㉔② Anmeldungsdatum: 26.03.1992

㉔④ Gesuch
bekanntgemacht: 15.11.1994

㉔④ Auslegeschrift
veröffentlicht: 15.11.1994

㉔⑦① Patentbewerber:
W. Blösch AG, Grenchen

㉔⑦② Erfinder:
Curtins, Hermann, Grenchen

㉔⑦④ Vertreter:
Ammann Patentanwälte AG Bern, Bern

㉔⑤⑥ Recherchenbericht siehe Rückseite

⑤④ Oberflächenbeschichtung.

⑤⑦ Eine Schutzbeschichtung mit Stahlfarbe wird mit Metall-Stickstoff-Schichten erhalten, wobei das Atomzahlverhältnis zwischen der Gesamtmenge an Metall zu Stickstoff jedenfalls grösser als eins, bevorzugt zu zwei gewählt wird. Besonders Chrom als Metallkomponente bietet dabei eine sehr gute Farbstabilität, während Titananteile die mechanischen Eigenschaften verbessern.





Bundesamt für geistiges Eigentum
Office fédéral de la propriété intellectuelle
Ufficio federale della proprietà intellettuale

RECHERCHENBERICHT

Patentgesuch Nr
CH 97092
HO 15881
Seite 1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
X	THIN SOLID FILMS Bd. 156, Nr. 1, 1988, LAUSANNE CH Seiten 53 - 66 V.VALVODA ET AL 'STRUCTURE OF TIN COATINGS DEPOSITED AT RELATIVELY HIGH RATES AND LOW TEMPERATURES BY MAGNETRON SPUTTERING' * Abbildung 1; Tabelle 2 *	1-3,5,9
X	THIN SOLID FILMS Bd. 127, Nr. 3/4, Mai 1985, LAUSANNE CH Seiten 205 - 214 C. FRANCOIS ET AL 'REFLECTIVITY OF SCNX THIN FILMS : COMPARISON WITH TINX, TINXCY AND ZRNX COATINGS AND APPLICATION TO PHOTOTHERMAL CONVERSION OF SOLAR ENERGY' * Tabelle 2 *	1-3,5
A	EP-A-0 418 001 (UNION CARBIDE COATINGS SERVICE TECHNOLOGY CORP.) * Ansprüche 1-5,10,11 *	1,6,9
A	GB-A-2 243 162 (KABUSHIKI KAISHA RIKEN) * Ansprüche 1-3 *	1,6,7
A	DE-A-3 623 360 (CAMERON IRON WORKS GMBH) * Ansprüche 1-4 *	1,6,7
A	DE-A-3 728 836 (SEIKOSHA CO. LTD.)	1,8
A	DE-A-2 705 225 (NISHIDA) * Anspruch 1 *	1,10
A	THIN SOLID FILMS Bd. 205, Nr. 2, 1. Dezember 1991, LAUSANNE CH Seiten 171 - 175 R.A. ANDRIEVSKI ET AL 'STRUCTURE AND MICROHARDNESS OF TIN COMPOSITIONAL AND ALLOYED FILMS'	
A	THIN SOLID FILMS Bd. 157, Nr. 2, 29. Februar 1988, LAUSANNE CH Seiten 255 - 265 A.J. PERRY ET AL 'VARIATIONS IN THE REFLECTANCE OF TIN, ZRN AND HFN'	
		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
		C23C
		Beckinndatum der Recherche DEZEMBER 1992
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der Beschichtung von Metallen und Keramik, insbesondere zum Schutz der Oberfläche vor Umwelteinflüssen.

Zum Schutz vor mechanischen und anderen schädlichen Einflüssen sind auf dekorativen und funktionellen Oberflächen unter anderen Beschichtungen mit Titanitriden und Titancarbonitriden im Gebrauch. Die erhaltenen Oberflächen sind hoch kratzfest auf harten Substraten bzw. kratzhemmend auf weichen Unterlagen wie beispielsweise Edelstahl und sichern so bei hochwertigen, ästhetisch anspruchsvollen Artikeln den Zeitwert. Insbesondere in der Uhrenindustrie sind derart beschichtete Materialien von grosser Bedeutung für z.B. kratzfeste Uhrengehäuse. Ebenso sind derartige Beschichtungen auch für mechanisch beanspruchte Teile von Vorteil, um den Verschleiss zu vermindern.

Die bekannten Hartstoffschichten weisen immer auch eine eigentümliche Farbe auf. Z.B. ergibt Titanitrid (TiN) einen gelben Farbton und Titancarbonitrid (TiCN) einen bläulichen, violetten, roten oder bronzenen Farbton. In gewissen Fällen ist dieser Farbton erwünscht, in vielen anderen Fällen musste er bisher als Nachteil akzeptiert werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Oberflächenhartstoffbeschichtung anzugeben, die eine Oberfläche mit dem Aussehen von unbeschichtetem Stahl herzustellen erlaubt und gleichzeitig die Verschleisschutzfunktion übernimmt.

Eine derartige Beschichtung ist im Anspruch 1 definiert. Bevorzugte Ausführungen und Anwendungen sind in den weiteren Ansprüchen aufgeführt.

Demgemäss wird die erfindungsgemässe Beschichtung im wesentlichen aus Nitriden mit Metallen, vorzugsweise mit Chrom und/oder Titan aufgebaut, wobei das Atomverhältnis zwischen Metall und Stickstoff grösser als eins, bevorzugt im Bereich 1,2 bis 10 und insbesondere zu etwa 2 gewählt wird.

Ti₂N und Cr₂N zeigen beide eine metallische Farbe weitgehend entsprechend unbeschichtetem Stahl. CrN ist gegenüber Cr₂N dunkler, während TiN gegenüber Ti₂N, wie in der Einleitung angegeben, einen gelben Farbton aufweist. Die Beschichtung auf der Basis von Chrom ist damit gegenüber Farbverschiebungen infolge Stöchiometrieabweichungen wesentlich unkritischer als eine aus einer Titanverbindung. Des weiteren ist Cr₂N gegenüber Ti₂N chemisch stabiler. Ti₂N kann sich z.B. durch Kontakt mit Schweiss oder ähnlichen Stoffen leicht verfärben. Andererseits erhöht aber ein Titananteil generell die Zähigkeit und Härte der Schicht.

Als besonders geeignet hat sich daher eine Multilayerbeschichtung erwiesen, die auf einer Ti-Haftschrift aufbauend zunächst eine Ti₂N-Schicht mit relativ kleinem oder gar keinem Chromanteil aufweist und über weitere Schichten mit zunehmendem Chromgehalt schliesslich an der Oberfläche nur aus Cr₂N besteht. Als günstig hat sich folgende Schichtung erwiesen: auf einer Titanhaftschrift wird eine Ti-Cr-N-Schicht mit einem Atomzahlverhältnis Ti:Cr:N ≈ 4:2:3 aufgebaut. Darauf folgt eine ähnli-

che Schicht mit einem Atomzahlverhältnis Ti:Cr:N ≈ 2:8:5. Das Gesamtatomverhältnis Metall:Stickstoff in den beiden letztgenannten Schichten beträgt also immer etwa 2:1. Als Deckschicht wird schliesslich eine reine Cr-N-Schicht aufgebracht mit Cr:N ≈ 2:1. Die Beschichtung wurde in Dicken von 1 bis 3 µm ausgeführt. Es wurden Oberflächen mit Härten HV_{0,005} > 2500 erzielt.

In Vereinfachung dieser Ausführung können die titanhaltigen Zwischenschichten auch teilweise oder vollständig entfallen, wobei sich im Extremfall eine Beschichtung nur mit einer Cr-N-Komposition z.B. im Atomverhältnis 2:1 und gegebenenfalls einer üblichen Haftschrift zum Substrat hin ergibt. In bekannter Weise kann auch Kohlenstoff als Komponente beigegeben werden. Das Gesamtatomzahlverhältnis Metall:Stickstoff ≈ 2:1 ist jedoch für die gewünschte Farbgebung als bevorzugter Wert weiter gültig.

Als Metallkomponenten können neben Titan und Chrom auch andere Metalle wie z.B. Zirkonium und Molybdän eingesetzt werden.

Die erfindungsgemässe Beschichtung lässt sich überraschenderweise auf einer breiten Palette von Metallen, Metallegierungen und keramischen Substraten aufbringen, wie z.B. Edelsteine (Saphir), Messing, Neusilber, Titan, Silber, Gold und Edelstähle. Weitere Vorteile der erfindungsgemässen Beschichtung sind, neben dem gewünschten Aussehen, die erhöhte Abriebfestigkeit und damit verbunden die Verschleisshemmung, eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit und eine antiallergische Wirkung. Es können damit bisher unbeschichtete Bauteile, z.B. in Uhren, aus Stahl, Saphir, Keramik oder anderen Materialien beschichtet werden, wobei sie das Aussehen von unbeschichtetem Stahl erlangen und, insbesondere bei Stahlteilen, eine verschleissärmere Oberfläche erhalten.

Patentansprüche

1. Oberflächenbeschichtung aus zwei oder mehr Schichten auf einem Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass jede der Schichten zumindest Stickstoff und ein Metall enthalten, die Beschichtung mit dem Substrat über eine Haftschrift verbunden ist, zumindest in der an der Oberfläche liegenden, sichtbaren Schicht das Gesamtatomzahlverhältnis Metall zu Stickstoff grösser als 1:1 ist, und die Beschichtung von Haftschrift zur Oberfläche hin einen steigenden Chromgehalt aufweist.

2. Oberflächenbeschichtung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gesamtatomzahlverhältnis Metall zu Stickstoff im Bereich 1,2 bis 10 liegt.

3. Oberflächenbeschichtung gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Gesamtatomzahlverhältnis Metall zu Stickstoff nahe 2:1 liegt.

4. Oberflächenbeschichtung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass weiterhin Kohlenstoff als Schichtkomponente in mindestens einer Schicht enthalten ist.

5. Oberflächenbeschichtung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass

als Metalle Titan, Zirkonium oder Molybdän eingesetzt werden.

6. Oberflächenbeschichtung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die oberste, substratfernste Schicht als Metallkomponente nur Chrom enthält. 5

7. Oberflächenbeschichtung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie sich aus mindestens den folgenden vier Schichten aufbaut: der Haftschrift, einer Schicht mit Ti:Cr:N $\approx$ 4:2:3, einer Schicht mit Ti:Cr:N 2:8:5 und einer Schicht ohne Titan mit Cr:N $\approx$ 2:1. 10

8. Verwendung der Oberflächenbeschichtung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7 für die Beschichtung von Metallen und Metallegierungen, insbesondere Edelstahl, Titan, Messing oder Neusilber, sowie für die Beschichtung von Keramik, anderen mineralischen Substraten oder Edelsteinen, insbesondere auch Saphir. 15

9. Verwendung von gemäss Anspruch 8 beschichteten Teilen in und für Uhren, insbesondere Gehäusen, Lunetten, Uhrenbänder und Gläser. 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65