

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **88115222.7**

Int. Cl.⁴: **C25D 3/44 , C25D 5/56 ,
F16L 58/08**

Anmeldetag: **16.09.88**

Priorität: **29.09.87 DE 3732805**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.04.89 Patentblatt 89/14

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

Anmelder: **Siemens Aktiengesellschaft Berlin
und München
Wittelsbacherplatz 2
D-8000 München 2(DE)**

Erfinder: **Dötzer, Richard, Dr.
Falkenhorst 14
D-8500 Nürnberg(DE)**
Erfinder: **Iwantscheff, Georg, Dr.
Förrenbacher Strasse 32
D-8500 Nürnberg(DE)**

Ionensperrschicht auf Metallen und Nichtmetallen.

Als Ionensperre auf Bauteilen und Formstücken aus Metallen und Nichtmetallen, insbesondere auf Polyolefinen, dient eine hochreine Galvanoaluminiumschicht (Reinheitsgrad > 99,99 %), die vorzugsweise eine Dicke von 10 bis 20 µm aufweist. Durch Nachbehandlung kann die Galvanoaluminiumschicht gegebenenfalls verdichtet und/oder anodisch oxidiert werden. Die Galvanoaluminiumschicht verhindert das Eindringen von Metall- und Nichtmetallionen in Nichtmetalle, insbesondere in Kunststoff, beispielsweise Polyolefine, und deren Penetration zu Metalloberflächen. Die Abscheidung der Galvanoaluminiumschicht erfolgt galvanisch aus aprotischen, sauerstoff- und wasserfreien Elektrolytmedien der allgemeinen Formel $M^IX_2AlR_3.nLsm$, worin M ein Alkalimetallion oder ein quartäres Oniumion, X ein Halogenion, vorzugsweise F^- oder Cl^- , R einen Alkylrest, vorzugsweise CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 oder C_4H_9 , Lsm ein aromatisches Lösungsmittelmolekül, vorzugsweise Toluol, Ethylbenzol, Xylol oder ein Gemisch derselben, und n = 0 bis 12 bedeutet, gegebenenfalls in Gegenwart eines aromatischen Lösungsmittels, bei einer Badtemperatur von 50 bis 110 °C und einer Stromdichte von 0,5 bis 10 A/dm² unter intensiver Badbewegung.

EP 0 309 831 A1

Ionensperrschicht auf Metallen und Nichtmetallen

Die Erfindung betrifft eine Ionensperrschicht auf Metallen und Nichtmetallen, insbesondere auf Polyolefinen.

Es ist bekannt, daß Nichtmetalle, die wegen ihrer äußerst geringen elektrischen Leitfähigkeit als Isolierstoffe auf metallischen Leitern des elektrischen Stromes dienen, durch Eindiffundieren von Metallionen aus dem Leitermaterial, insbesondere durch eindiffundierende Schwermetallionen, nicht nur in ihren Isolatoreigenschaften beeinträchtigt werden, sondern aufgrund katalytischer Reaktionen, die diese eindiffundierten Metallionen auslösen und in der Wärme verstärken, auch einen Gefügeabbau erleiden und dadurch schwer geschädigt bzw. sogar zerstört werden. Dies gilt insbesondere für die Ionen der Schwermetalle, wie Kupfer, Silber, Nickel, Kobalt, Mangan und deren Legierungen, wodurch es vor allem bei Polyolefinen, beispielsweise Polyethylen, Polypropylen und deren Mischpolymeren, zu Depolymerisationsreaktionen und oxidativem Abbau kommen kann.

Andererseits sind auch Nichtmetallionen, insbesondere Sauerstoff- und Sulfidionen, imstande, durch Nichtmetallschichten, z.B. solche aus Kunststoffen, wie Polyolefinen, hindurchzupenetrieren und die Schwermetalloberflächen chemisch zu attackieren, beispielsweise Oxide bzw. Sulfide dieser Metalle zu bilden, die ihrerseits wieder in die Nichtmetalle eindringen und nachteilige Veränderungen herbeiführen können. Dabei werden nicht nur chemische Gefügeveränderungen ausgelöst, sondern es wird auch die rein mechanische Bindung zwischen Metall und Nichtmetall, d.h. zwischen Leitermetall und Nichtleiterschicht, gelockert und gelöst; deren elektrische Eigenschaften werden dadurch verschlechtert sowie deren Einsatz und Verwendungswert beeinträchtigt bzw. in Frage gestellt.

Zur Vermeidung solcher Schädigungen und Schäden wurden bislang relativ dicke und somit teure Zwischenschichten aus Zinn oder Nickel zwischen Leitermetall und Nichtleiter gebracht oder z.B. in die Polyolefine bestimmte Inhibitorsubstanzen eingemengt, die die Metallionen binden und deren Schadwirkung beseitigen, d.h. diese inhibieren. Zusätze dieser oder anderer Art setzen aber die Qualität der elektrischen und mechanischen Eigenschaften der Isolierstoffe allermeist herab und sind nur eine Kompromißlösung des Problems. Ein wirklicher und ausreichender Schutz konnte vor allem bei höheren Einsatztemperaturen des isolierten Leiters nicht erreicht werden.

Aus der unter Nummer 0 044 668 veröffentlichten europäischen Patentanmeldung ist die Verwendung von Aluminiumfolien als Sauerstoffionen-Bar-

riere bekannt. Die Aluminiumfolien sollen eine Dicke von mehr als 15 µm, vorzugsweise 20 µm, aufweisen. Gemäß dem Ausführungsbeispiel ist die Aluminiumfolie 25 µm dick. Es ist ein Umhüllen und Verkleben erforderlich. Verfahrenstechnisch ist das hier angeführte Umkleiden des Leiters mit Metallfolie, das lückenlos sein muß, aufwendig und nur schwer realisierbar.

Aufgabe der Erfindung ist es, Bauteile und Formstücke aus Metallen und Nichtmetallen, insbesondere aus Kunststoff, beispielsweise Polyolefinen, vor eindiffundierenden Metallionen zu schützen und den thermisch-katalytischen Abbau, den insbesondere die Schwermetallionen von Kupfer, Silber, Nickel, Kobalt, Mangan und deren Legierungen forcieren, zu verhindern, zugleich aber auch den chemischen Angriff auf Metalle und Metallegierungen, den eindiffundierende Nichtmetallionen, insbesondere Sauerstoff- und Sulfidionen, verursachen, zu vermeiden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Ionensperrschicht gelöst, die entsprechend dem Kennzeichen des Patentanspruchs 1 ausgebildet ist, d.h. durch eine hochreine Galvanoaluminiumschicht.

Weitere Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung gehen aus den Unteransprüchen hervor.

Die erfindungsgemäße hochreine Galvanoaluminiumschicht, die als Schutz- und Zwischenschicht fungieren kann, erweist sich in Dicken von vorzugsweise 10 bis 20 µm als hervorragende Ionensperre bis zu Temperaturen von mindestens 300 °C. So schützt die erfindungsgemäße Galvanoaluminiumschicht, auf Metall- oder leitfähig gemachten Nichtmetalloberflächen appliziert, diese, z.B. die Polyolefine, vor dem Eindringen von Metallionen, die als solche oder durch katalytische Initiierung von Oxidierungsreaktionen das Polymergefüge schädigen oder gar durch Depolymerisationsreaktionen zerstören. Nichtmetalloberflächen können durch Aufbringen einer elektrisch leitenden, etwa 0,05 bis 2 µm dünnen Metall-, Graphit- oder Kohlenstoffschicht leitend gemacht sein. Ebenso aber schützt die erfindungsgemäße Galvanoaluminiumschicht auch Metalle, insbesondere Metalloberflächen, vor penetrierenden Metall- oder Nichtmetallionen, wobei die Metalle nachteilig oder schädigend verändert, beispielsweise durch Sauerstoff- oder Sulfidionen oxidativ bzw. sulfidierend attackiert oder durch edlere Metallionen zementierend und legierend angegriffen werden. Ein wesentlicher Vorteil ist auch, daß sich sowohl massive als auch rohrförmige Leiter im Durchlaufverfahren, d.h. kontinuierlich, mit der erfindungsgemä-

ßen Galvanoaluminium-Ionensperrschicht, überziehen lassen und mindestens bis 300 °C eine Penetration von Ionen von außen nach innen, z.B. von Sauerstoff- oder Sulfidionen, bzw. von innen nach außen in den aufgetragenen Isolatorwerkstoff, z.B. von Kupfer- oder Nickellionen, verhindern.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer Ionensperrschicht auf metallischen Werkstoffen und nichtmetallischen Werkstoffen mit elektrisch leitender Oberfläche. Dabei wird auf die elektrisch leitende Oberfläche in aprotischen, sauerstoff- und wasserfreien aluminiumorganischen Komplexsalzelektrolyten galvanisch eine Aluminiumschicht abgeschieden, die noch verdichtet und/oder anodisch oxidiert werden kann.

Für die Aufbringung des Galvanoaluminiums genügen vielfach Stromdichten von 0,5 bis 3 A/dm². Bei Leitermaterialien, die in Durchlaufgalvanisieranlagen im Elektrolyt-Gegenstrom kontinuierlich beschichtet werden, lassen sich auch höhere Stromdichten von 3 bis 10 A/dm² anwenden.

Geeignete aprotische, sauerstoff- und wasserfreie Elektrolytmedien sind solche der allgemeinen Formel $M^+X_2AlR_3.nLsm$, worin M ein Alkalimetallion oder ein quartäres Oniumion, X ein Halogenion, vorzugsweise F⁻ oder Cl⁻, R einen Alkylrest, vorzugsweise CH₃, C₂H₅, C₃H₇ oder C₄H₉, Lsm ein Molekül eines aromatischen Lösungsmittels, vorzugsweise Toluol, Ethylbenzol oder Xylol bzw. ein Gemisch derselben, und n = 0 bis 12 bedeutet.

Zum Erzielen eines homogenen und dichten elektrokristallinen Galvanoaluminiumgefüges werden mit Vorteil Umkehr- oder Impulsströme angewandt. Die Galvanoaluminiumschicht kann noch mechanisch verdichtet und verfestigt werden, beispielsweise durch Glasperlen-Strahlen oder durch Hartstoffpartikel-Trommeln.

Wenn die erfindungsgemäße Galvanoaluminiumoberfläche anschliessend mit einem Isolatorwerkstoff, z.B. einem Polyolefin, aus der Schmelze oder durch Heißpressen überzogen wird, kann die Haftfestigkeit zwischen Galvanoaluminium und Isolatorwerkstoff dadurch erhöht werden, daß man durch anodische Oxidation in bekannten GS-, GX- oder Mischbädern eine ca. 2 bis 6 µm dicke Galvanoaluminium-Eloxalschicht erzeugt. Aufgrund deren oberflächenaktiven Mikrostruktur und keramikartigen Oberflächeneigenschaften ergeben sich ausgezeichnete Verbundfestigkeiten für Kunststoffe und Kleber.

So beschichtete Leiter, Formstücke und Bauteile werden vorzugsweise dort verwendet, wo es auf eine hochwertige und dauerhafte Isolation stromführender Teile und Geräte ankommt, die in engen Grenzen spannungsfest sein müssen, um ihre Funktion sicher zu erfüllen und eine Verschlechterung der Isolationseigenschaften des Nichtleiters

(Kunststoff, insbesondere Polyolefine) nicht erlauben. Aus dem metallischen Teil der Leitung oder des Gerätes eindiffundierende Metallionen bewirken nämlich unmittelbar oder mittelbar (z.B. durch Katalysieren von Abbaureaktionen) eine solche Verschlechterung.

Andererseits gilt es, bei der bekannt hohen Penetrierbarkeit von Kunststoffen für Sauerstoff-, Hydroxyl- und Sulfidionen erstere vor diesen zu schützen oder deren Penetrieren zu den chemisch empfindlichen Metallsubstraten zu verhindern, weil die an den Metalloberflächen entstehenden Reaktionsprodukte, z.B. Oxide, Hydroxide und Sulfide, die Verbundfestigkeit herabsetzen und zur vermehrten Bildung von störenden Metallionen führen können, die dann ihrerseits den weiteren katalytischen Abbau des Isolatorgefüges verstärken.

Schließlich gibt es auch Formstücke und Bauteile aus metallischen Werkstoffen, die gegen die Atmosphärenempfindlich sind und bei deren ungehindertem Zutreten in ihren Funktionen beeinträchtigt werden (z.B. Formstücke aus Lithium oder Li-haltigen Leichtmetall-Legierungen, wie beispielsweise AlLi₃, oder aus dem vorzüglichen Magnetwerkstoff SmCo₅). Es gilt dies auch bei Metallen, die giftig sind und aus Sicherheitsgründen für ihre Handhabung "eingehüllt" werden müssen, z.B. bei Formstücken aus Beryllium, Thallium und Uran. In all den genannten Fällen schützt und konserviert eine aus aprotischen, sauerstoff- und wasserfreien aluminiumorganischen Komplexsalzelektrolyten aufgetragene Ionensperre aus Galvanoaluminium, wobei diese Schutzhülle, nach innen und außen wirksam, durch anodische Oxidation zu Galvano-Al-Eloxal noch verstärkt werden kann. Das elektrochemisch bei kathodischer Belastung des Formstückes auf dessen Oberfläche haftfest abgeschiedene Galvanoaluminium ist silberhell, ungewöhnlich duktil, von guter elektrischer Leitfähigkeit und unmagnetisch.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Schutz der Polyolefin-Isolator-Beschichtung, insbesondere aus Polyethylen oder Polypropylen, von Leitungen aus Kupfer gegen einen durch Kupferionen katalysierten thermischen sowie oxidativen Abbau des vernetzten Polymergefüges durch Applikation einer ca. 10 µm dicken Galvanoaluminiumschicht als Ionensperrschicht für Kupferionen (allgemein Schwermetallionen) auf die Oberfläche des Kupferleiters vor der Polyolefin-Ummantelung (durch Heißextrusion).

Ein für Stromleitungszwecke in der Elektrotechnik gebräuchlicher Draht von 3 mm Durchmesser

aus Elektrolytkupfer (99,95 % Cu) wird nach Durchlaufen eines Entfettungs- und dann eines Beizbades im Wasserstrahlrohr gewaschen und schließlich im Rotlichtkanal unter gegenströmendem Stickstoff getrocknet. Dann wird der so vorbehandelte Kupferdraht unmittelbar anschließend in einer Durchlauf-Galvano-Aluminieranlage im Elektrolytgegenstrom aus dem Komplexsalzelektrolyt $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot 4 \text{C}_7\text{H}_8$, mit Toluol als Lösungsmittel, bei 100 bis 110 °C Badtemperatur und einer Stromdichte von etwa 6 A/dm² mit ca. 10 µm Galvanoaluminium rundum beschichtet. Anhaftende Elektrolytflüssigkeit wird mit Toluol weggespült und die toluolfeuchte Oberfläche dann im Heiß-Stickstoffstrom getrocknet.

Der auf diese Weise mit ca. 10 µm Galvanoaluminium haftfest beschichtete Kupferdraht wird nach Möglichkeit sofort oder nach Lagerung in staubfreier, trockener Luft in einer handelsgängigen Draht-Extrudier-Beschichtungsmaschine mit heißem Polyolefin, vorzugsweise Polypropylen, umspritzt und dadurch mit einer hochwertigen Isolatorschicht überzogen. Die mikrokristalline Galvano-Al-Oberfläche bietet dafür einen sehr guten Haftgrund. Nach dem Erkalten kann der isolierte Kupferdraht auf eine Drahttrommel gewickelt werden; die Elastizität des Polypropylens und die hohe Duktilität des Galvanoaluminiums lassen dies zu.

Um die Wirksamkeit der Galvano-Al-Ionensperrschicht aufzuzeigen, wurden je ein ca. 80 cm langes Probestück von unmittelbar auf dem Kupfer mit Polyolefin ca. 2,5 mm dick beschichtetem Draht und einem vorher mit ca. 10 µm Galvano-Al überzogenem und dann mit ca. 2,5 mm Polyolefin beschichtetem Draht in einem Warmluft-Temperofen gelagert und hinsichtlich Aussehen (Verfärbung) und mechanischem Verhalten der Polyolefinschicht jeweils 10 Tage bei 60, 100 und 120 °C beobachtet. Während die Polyolefinschicht der mit Galvanoaluminium beschichteten Probestücke bei allen Prüftemperaturen über die gesamte Prüfzeit völlig farblos und biegeelastisch bleibt, tritt bei den anderen Probestücken, die keine Galvano-Al-Ionensperrschicht tragen, mit zunehmenden Prüftemperaturen eine raschere Vergilbung ein, die bei 60 °C erst nach 9 Tagen zu erkennen ist, bei 100 °C aber schon nach 4 Tagen und bei 120 °C schon während des 2. Tages in Erscheinung tritt; nach 10 Tagen 120 °C thermischer Belastung kann an der auf Raumtemperatur abgekühlten Probe auch ein deutlicher Verlust an Biegeelastizität festgestellt werden, der an auftretenden Einrissen in der Polyolefinschicht zu erkennen ist. Die Wirksamkeit der Galvano-Al-Ionensperrschicht ist damit für Kupferionen aufgezeigt und kann für die allermeist unter 100 °C liegenden Betriebstemperaturen elektrischer Kupferleitungen mit Polyolefin-Isolation voll geltend gemacht werden. Dafür be-

weiskräftig ist auch die Feststellung, daß erst oberhalb 300 °C eine sehr langsame Eindiffusion von Kupfer in Galvanoaluminium beginnt mit < 1 µm/h unter Legierungsbildung. Für andere Schwermetalle liegt diese Diffusionsschwellentemperatur noch höher, z.B. für Nickel und Kobalt bei 400 bzw. 450 °C.

Beispiel 2

Einkapselung von Formstücken aus dem Magnetwerkstoff Samarium-Kobalt (SmCo_5) durch eine ca. 20 µm dicke Galvanoaluminiumschicht als Ionensperre zum Schutz vor den Atmosphärien, insbesondere Sauerstoff-, Hydroxyl-, Carbonat- und Sulfid-Ionen, die durch chemische Reaktionen zur Schwächung der Koerzitivfeldstärke und Zerstörung des Magnetwerkstoffes führen.

SmCo_5 zählt wie SmCoFe und AlNiCo zu den "magnetisch harten" Werkstoffen und zeichnet sich durch besonders hohe Remanenzmagnetisierung und große Koerzitivfeldstärke aus. Entsprechend vielfältig ist das Interesse an seinem anwendungstechnischen Einsatz in der Technik und vor allem in der Elektrotechnik.

Wie alle Lanthanoide, deren stark negative Normalpotentiale ϵ_0 bei -2,483 (Ce) bis -2,255 V (Lu) liegen, ist auch das Samarium ein kräftiges Reduktionsmittel (in der Stärke vergleichbar etwa mit Mg) und reagiert deshalb mit Wasser (Feuchtigkeit) unter H_2 -Entwicklung und mit Sauerstoff unter Oxidbildung, und letzteres mit CO_2 zu Carbonat. Diese chemischen Eigenschaften haften, wenn auch in vermindertem Maße, auch dem SmCo_5 an, weshalb man als Magnete einzusetzende Formstücke aus diesem Material zum Schutz vor den Atmosphärien einkapseln muß, und zwar umso besser, je länger man die große Koerzitivfeldstärke unvermindert nützen will.

Lack- und Kunststoffsichten können wegen ihrer Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeit einen dauerhaften Schutz nicht gewährleisten und metallische Umhüllungen müssen auch gegen Ionenpenetration des Sauerstoffs, Hydroxyls und Schwefels etc. dicht sein, müssen in möglichst dünner Schicht schon wirksam sein, unmittelbar anliegend appliziert werden können (um die Magnetfeldstärke voll nützen zu können; nur kleiner Spalt zulässig) und selbst unmagnetisch sein. Eine galvanische Aufbringung aus wäßrigen Elektrolytbädern scheidet aus den obengenannten Gründen aus, Vakuumaufdampfungen geben keine gasdichten Beschichtungen.

Die erfindungsgemäße Applikation von Galvanoaluminium (selbst unmagnetisch) in Schichtdicken von vorzugsweise 15 bis 20 µm Al aus aprotischen, sauerstoff- und wasserfreien Elektrolytme-

dien obengenannter Art bei Badtemperaturen von 80 bis 110° C, die den Magnetismus des SmCo₅ nicht beeinträchtigen, ist deshalb die Methode der Wahl.

Die Kontaktierung wird günstig an der Rückseite des Magnetkopfes des Formstückes angebracht, z.B. durch Einstecken eines Aluminiumdrahtes in eine kleine Bohrung, und nach dem Beschichten der Formstückoberfläche mit Galvanoaluminium wird die Bohrung mit einem kleinen Stück weichem Al-Draht vernietet; das sehr duktile Galvanoaluminium wirkt als Abdichtmaterial und ist auch für Reibschweißungen vorzüglich geeignet, so daß die Einkapselung allseitig dicht gemacht werden kann.

Ein zusätzlicher Vorteil der Galvano-Al-Ionensperrschicht-Kapselung von solchen Magnetwerkstoff-Formstücken, die am Kopfteil häufig bei der Handhabung oder im Einsatz auch mechanisch beansprucht werden, ist die Möglichkeit, ihr eine harte, sehr abriebfeste Oberfläche durch anschließendes Anodieren zu einer Galvano-Al-Eloxalschicht von 10 bis 15 µm Dicke zu verleihen, die vor dem Verdichten in siedendem Wasser auch noch beliebig bunt eingefärbt oder mit Kenndaten und Hinweisen bedruckt werden kann. Oberflächen von mehr als 500 HV sind dabei erzielbar und infolge dieser hohen Härte auch mechanisch zu polieren.

Die Galvanoaluminium- bzw. die Galvano-Al-Eloxal-Schicht ist eine hervorragend gute Ionensperrschicht, die weder Sauerstoff- noch Hydroxyl- noch Sulfid-Ionen zum Magnetwerkstoff SmCo₅ vordringen läßt und dessen volle Funktionstüchtigkeit und hohe Magnetqualität auf Dauer konserviert und sicherstellt, nicht nur an Luft, sondern auch in industriellen mit SO₂ und N-O-Verbindungen belasteten Atmosphären. Die Güte und Zuverlässigkeit der Galvano-Al-Ionensperrschicht auf SmCo₅-Formstücken läßt sich meßtechnisch - und in Abhängigkeit von Schichtdicke, relativer Luftfeuchte und Prüftemperatur - anhand von im Klimaschrank gelagerten Probestücken ermitteln, deren Koerzitivfeldstärken man in Abhängigkeit von der Prüfzeit registriert und mit jener von unbeschichteten SmCo₅-Formstücken gleicher Ausgangsqualität vergleicht. Auf eben diesem Wege lassen sich auch die optimalen Galvano-Al- bzw. Galvano-Al-Eloxal-Schichtdicken für die SmCo₅-Formstücke ermitteln.

Eine forcierte Prüfung von Probestücken der obengenannten Art läßt sich auch in feuchten Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen von 50:50 %, Vol. oder Gew.-%, bei 25, 60 oder 80° C durchführen, anschließend können in Querschliffen der Probestücke die in Oxid bzw. Hydroxid umgewandelten Randschichten des SmCo₅-Formstückes visuell unter dem Mikroskop festgestellt werden. Aufgrund seiner gelben Farbe ist dabei das Sm₂O₃ gut zu erkennen.

Beispiel 3

Umhüllung von Formstücken aus Uranmetall, insbesondere aus sogenanntem abgereicherten Uranmetall, mit - je nach deren Abmessungen - 10 bis 30 µm und mehr Galvanoaluminium als Ionensperre vor allem für Sauerstoff- und Hydroxyl-Ionen wie auch für Uranyl-Ionen, um einerseits das sehr sauerstoff-affine Uran vor Oxidation zu schützen und andererseits beim Manipulieren der Formstücke eine Berührung des giftigen Schwermetalles und seiner Oxidationsprodukte zu verhindern.

Uranmetall findet aufgrund seiner extrem hohen Dichte von 18,97 (g/cm³), seiner guten mechanischen Eigenschaften und seines verhältnismäßig hohen Schmelzpunktes von 1132° C für Ballast- und Gegengewichte (Trimmungewichte) in Flugzeugen, Schiffen, Raketen und Kreisel (Stabilisierung von Visiereinrichtungen) sowie für Abschirmblenden gegen Gamma- und Röntgenstrahlung in Geräten und Behältern Verwendung.

Das für solche Anwendungszwecke nahezu ideale Metall ist aber bei einem Normalpotential von E_0 (für U/U^{4+}) = -1,494 V leider ein recht unedles Metall, das an der Luft sofort anläuft, d.h. oxidiert, und schon von verdünnten Säuren, selbst von siedendem Wasser, gemäß



rasch angegriffen wird. Weil die Anlaufschichten nicht fest haften, sondern abwischbar sind und Uran - unabhängig von seiner Radioaktivität - als Schwermetall giftig ist, müssen die obengenannten Formstücke für die Handhabung und Anwendung mit einem Schutzüberzug umhüllt werden. Dies geschieht bisher mehr oder weniger unzulänglich mit Kunststoffumhüllungen oder Nickelbeschichtungen aus wäßrigen Elektrolytbädern.

Erfindungsgemäß fortschrittlich werden deshalb die Uranmetall-Formstücke unmittelbar nach ihrer Herstellung und maßgerechten mechanischen Oberflächenbearbeitung in trockener Inertgasatmosphäre aus nachgereinigtem Stickstoff oder Argon in einen Kathodenrahmen eingespannt, zugleich kontaktiert und über eine Schleuse in das aprotische, sauerstoff- und wasserfreie aluminiumorganische Komplexsalz-Elektrolytmedium obengenannter Zusammensetzung eingesenkt und unter Kathodenbewegung (Hin- und Herbewegung oder Drehung bei zylindrischen Formstücken) bei 80 bis 110° C Badtemperatur und Stromdichten zwischen 0,5 und 3 A/dm² mit 10 bis 30 µm Galvanoaluminium allseitig beschichtet. Auf der blanken, oxid- und deckschichtfreien Uranoberfläche wird dabei eine sehr gute Haftfestigkeit der Galvano-Al-Ionensperrschicht erzielt. Nach dem Abwaschen und Abspritzen der anhaftenden Elektrolytflüssigkeit mit Toluol und Spülen in Toluol/Isopropanol wird das beschichtete Formstück unter Stickstoff im Rotlichtka-

nal getrocknet.

Falls wünschenswert und vorteilhaft, kann die Galvano-Al-Schicht durch Glasperlen-Strahlen oder Hartstoffpartikel-Trommeln mechanisch verdichtet und verfestigt werden oder durch anodische Oxidation im GS-, GSX- oder GX-Bad oberflächlich in hartes, abriebfestes Galvano-Al-Eloxal überführt und dieses in siedendem Wasser verdichtet werden. Dadurch wird eine dichte, glasklare und keramiktartig harte Galvano-Al-Eloxalschicht auf dem silberhellen Galvanoaluminium der Ionensperrschicht erhalten.

Wenn erforderlich, kann die Galvano-Al-Eloxalschicht vor dem Verdichten beliebig bunt eingefärbt und/oder beschriftet werden, z.B. zur Kennzeichnung der Formstücke. Anschließend an das Einfärben oder Bedrucken wird ebenfalls ca. 30 min in siedendem Wasser verdichtet und dadurch der Farbstoff bzw. die Druckfarbe wasserfest in die harte Oberfläche eingeschlossen.

Auf diesen erfindungsgemäßen Beschichtungswegen wird eine ionendichte und sehr dauerhafte Umhüllung der Uranmetall-Formstücke erreicht, die eine Oxidation des Urans verhindert und ein Herausdiffundieren von Uranylonen, UO_2^{2+} , wie auch von Uranoxiden ausschließt.

Die Wirksamkeit dieser Umhüllung als Ionensperre kann durch Lagerung der Teile im Warmluftschrank oder Klimaschrank (Luft und Feuchte) geprüft werden. Penetrierende UO_2^{2+} -Ionen sind im UV-Licht an ihrer grünen Fluoreszenz leicht nachzuweisen. Durch das Eindringen von Hydroxyl-Ionen entstehendes UO_2 ist an seiner braun-schwarzen Farbe leicht zu erkennen und der mitentstehende Wasserstoff führt zur Blasenbildung unter der Beschichtung.

Bei hinreichend dicker und dichter Galvano-Al-Ionensperrschicht von mindestens 10 μm allseitig, bleiben solche Penetrationerscheinungen aus. Je nach Größe und Gewicht des Uran-Formstückes sind dickere Galvano-Al-Schichten angezeigt, um eine dauerhafte Sicherheit beim mehrfachen Handhaben der Formstücke zu gewährleisten.

In analoger Weise lassen sich auch Formstücke aus Beryllium, Thallium usw. mit einer Galvano-Al-Ionensperrschicht umhüllen.

Ansprüche

1. Ionensperrschicht auf Metallen und Nichtmetallen, insbesondere auf Polyolefinen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oberfläche des Metalls oder des elektrisch leitfähig gemachten Nichtmetalls eine Galvanoaluminiumschicht mit einem Reinheitsgrad > 99,99 % Aluminium aufweist, die gegebenenfalls anodisch oxidiert ist.

2. Ionensperrschicht nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Galvanoaluminiumschicht eine Dicke von 10 bis 20 μm aufweist.

3. Ionensperrschicht nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Galvanoaluminiumschicht auf mechanischem Wege verdichtet ist.

4. Ionensperrschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die anodisch oxidierte Galvanoaluminiumschicht eine Dicke von 2 bis 15 μm aufweist.

5. Verfahren zur Herstellung einer Ionensperrschicht auf metallischen Werkstoffen und nichtmetallischen Werkstoffen mit elektrisch leitender Oberfläche nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf die elektrisch leitende Oberfläche, gegebenenfalls nach Reinigung und Vorbehandlung, galvanisch in aprotischen, sauerstoff- und wasserfreien aluminiumorganischen Komplexsalzelektrolyten der allgemeinen Formel

$\text{M}'\text{X} \cdot 2\text{AlR}_3 \cdot n\text{Lsm}$,

worin M ein Alkalimetallion oder ein quartäres Oniumion,

X ein Halogenion, vorzugsweise F^- oder Cl^- ,

R einen Alkylrest, vorzugsweise CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 oder C_4H_9 ,

Lsm ein aromatisches Lösungsmittelmolekül, vorzugsweise Toluol, Ethylbenzol, Xylol oder ein Gemisch derselben, und

$n = 0$ bis 12 Mol bedeutet, gegebenenfalls in Gegenwart eines aromatischen Lösungsmittels, bei einer Badtemperatur von 50 bis 110 °C und einer Stromdichte von 0,5 bis 10 A/dm^2 unter intensiver Badbewegung eine Galvanoaluminiumschicht abgeschieden wird, die gegebenenfalls verdichtet und/oder anodisch oxidiert wird.

6. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 5 zur Herstellung einer Ionensperrschicht auf Kupferleitungsdrähten.

7. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 5 zur Herstellung einer Ionensperrschicht als Kapselung auf Formstücken aus Magnetwerkstoffen oder Uranmetall.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 5222

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A, D	EP-A-0 044 668 (ENGEL) ---		C 25 D 2/44
A	DE-A-3 111 369 (SIEMENS) ---		C 25 D 5/56
A	GB-A-2 020 699 (MESSERSCHMITT) -----		F 16 L 58/08
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 25 D 3/44 C 25 D 5/56 C 25 D 7/04 C 03 C 25/02 F 16 L 9/14 F 16 L 58/08
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08-12-1988	Prüfer VAN LEEUWEN R.H.
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 : mündliche 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			