CH 657 154 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 657 154 A5

(51) Int. Cl.⁴: C 23 C 14/06
C 23 C 28/00

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

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 6843/83

(22) Anmeldungsdatum: 22.12.1983

(24) Patent erteilt: 15.08.1986

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.08.1986

(73) Inhaber:
Rotel AG, Aarburg

(72) Erfinder:
Meier, Peter, Aarburg

(74) Vertreter:
A. Rossel, Dipl.-Ing. ETH, Zürich

(54) Goldfarbener, dekorativer Ueberzug an Gegenständen.

(57) Der Gegenstand weist als Grundmaterial ein wärmebeständiges Substrat, wie Messing, rostfreien Stahl, Neusilber und deren Legierungen, auf. Das Substrat wird vorzugsweise mit einer Beschichtung aus Chrom und/oder Nickel versehen.

Als goldfarbener dekorativer Überzug weist der Gegenstand eine Zirkonnitridschicht von 0,1 bis 2 µm Dicke und darüber eine Gold enthaltende Deckschicht, z.B. Gold, eine Goldlegierung oder Gold enthaltende Mischung von 0,01 bis 1 µm Dicke auf.

Beim Aufbringen des Überzuges besteht die Möglichkeit, dass die dekorative Wirkung durch aus dem Substrat getriebenes Gas oder Unreinigkeiten verloren geht. Da jedoch der Überzug aus Zirkonnitrid und Gold wieder abgelöst werden kann, reduziert sich ein eventuell durch fehlerfhafte Beschichtung entstehender Verlust der an sich teuren Grundgegenstände auf ein Minimum.

PATENTANSPRÜCHE

1. Goldfarbener, dekorativer Überzug an aus wärmebeständigem Grundmaterial bestehenden Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, dass der Überzug im wesentlichen aus einer Zwischenschicht aus Zirkonnitrid von 0,1 bis 2 µm Dicke und einer Gold enthaltenden Deckschicht von 0,01 bis 1 µm, besteht.

2. Überzug an Gegenständen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht aus Zirkonnitrid stöchiometrisch aus mindestens 20 Gewichtsprozenten Zirkon besteht.

3. Überzug an Gegenständen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht aus Gold, einer Goldlegierung oder einer Gold enthaltenden Mischung besteht.

4. Überzug an Gegenständen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht stöchiometrisch aus mindestens 30 Gewichtsprozenten reinem Gold besteht.

5. Überzug an Gegenständen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das wärmebeständige Grundmaterial aus rostfreiem Stahl, Messing, Neusilber oder deren Legierungen, besteht.

6. Überzug an Gegenständen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Grundmaterial mit einer Chrom- und/oder Nickelschicht versehen ist.

Die Erfindung betrifft einen goldfarbenen, dekorativen Überzug an aus wärmebeständigem Grundmaterial bestehenden Gegenständen.

Es besteht oft der Wunsch, dass Gegenstände, wie Brillengestelle, Feuerzeuge, Essbestecke, Modeschmuck, Schreibzeug, Armbänder für Uhren, Uhrengehäuse sowie Beschläge, Automobilbestandteile usw., einen schmückenden Charakter, z.B. goldfarbene, dekorative Oberflächen, aufweisen.

Es ist bekannt, Gegenstände mit einer dünnen, goldfarbenen Schicht zu überziehen, welche jedoch, trotz ihrer Feinheit, eine gewisse Resistenz und Härte aufweist.

Es sind mehrere Verfahren, sogenannte «Sandwich-Techniken» zum Aufbringen von verschiedenen metallischen Schichten bzw. Überzügen auf Formkörper, welche einerseits von dekorativem Charakter sind und anderseits funktionelle Zwecke erfüllen, bekannt.

Der Zweck solcher Mehrfachschichten ist die Verbesserung der Eigenschaften in bezug auf Korrosions- und Abriebfestigkeit sowie der Optik des beschichteten Gegenstandes. Insbesondere für dekorative Zwecke haben sich in der einschlägigen Industrie u.a. «Sandwich-Schichten», wie Nickel und Chrom, Nickel-Gold oder andere Edelmetalle und in jüngster Zeit Nickel-Chrom-Titannitrid oder Chrom-Titannitrid, zusammen mit oder ohne einer dünnen Goldschicht (0,01–1 µm), als nutzbringende Überzüge bewährt.

Die Technologien zur Herstellung solcher «Sandwich-Schichten» sind aus Literatur und anderen Veröffentlichungen bekannt geworden.

Gegenwärtig sind jedoch Verfahren, wie PVD (physical vapor deposition) und CVD (chemical vapor deposition) die geeignetsten, solche «Sandwich-Schichten», z.B. Chrom-Titannitrid-Gold auf einem wärmebeständigen Substrat, wie Messing, rostfreier Stahl, Neusilberlegierungen usw., rationell abzuscheiden. Solchen Beschichtungsprozessen unterzogene Gegenstände weisen in der Regel einen schmückenden Charakter auf.

Das Aufbringen einer Goldschicht von 0,01–1 µm Dicke als oberster Überzug, liegt im rein optischen Aspekt. Die nächst tiefere Schicht, z.B. Titannitrid, weist bereits einen goldfarbenen Ton auf, kommt jedoch, was Brillanz und spektrale Farbanteile, wie rot und gelb anbelangt, oft nur ungenügend an jenen von echtem Gold heran, übernimmt jedoch, zusammen mit der tiefer liegenden Chrom- und/oder Nickelschicht, die Funktion des Verschleiss- und Korrosionsschutzes.

Die Herstellung solcher dekorativen «Sandwich-Schichten» setzt einen relativ grossen apparativen Aufwand voraus, unabhängig, ob die Verfahren nach dem PVD, CVD oder dem galvanischen Prinzip durchgeführt werden. Trotzdem eignen sie sich besonders gut für das Beschichten vorgenannter Gegenstände. Ein Nachteil besteht lediglich darin, dass im Laufe der einzelnen Verfahrensschritte ein grosser Anteil der zu behandelnden Artikel zum Ausschuss gelangt und nicht mehr verwendet werden kann. Es besteht z.B. keine Möglichkeit, einen mit Titannitrid beschichteten Gegenstand aus Stahl, Messing, Neusilber oder deren Legierung, bei allfälligen Beschichtungsfehlern zu entschichten, unabhängig davon, ob unter den Titannitridschicht eine Chrom- und/oder Nickelschicht und über dieser TiN-Schicht eine echte Goldschicht liegt, was sich oft in fatalen wirtschaftlichen Folgen, besonders bei Uhrenschalen und -bändern, sowohl für den Zulieferanten und Verkäufer solcher Gegenstände als auch für den Hersteller dieser Mehrfachschichten auswirkt.

Bekannt ist ferner, dass Schichten, wie Titannitrid und Gold (oberste Schicht) chemisch nicht entfernt werden können. Auch bei Verwendung von sogenanntem «Königswasser» ($HNO_3 + 3HCl$), welches zwar Gold an sich angreift, bleibt diese Mehrfachschicht unangefochten, zerstört jedoch an nicht beschichteten Stellen das Substrat. Eine mechanische Entfernung von Titannitrid mit Gold hat ebenfalls wenig Erfolg, besonders wenn der beschichtete Gegenstand geometisch komplizierte Formen aufweist und die zu entfernende Schicht maschinell nur schwer zugänglich ist, wodurch das Substrat ebenfalls beschädigt wird.

Aufgabe der Erfindung ist es, den Nachteil der Nichtentfernbarkeit des goldfarbenen Überzuges zu eliminieren, und zwar auch auf Artikeln, bei welchen eine mechanische Entfernung nicht möglich ist.

Dies wird mit einem Überzug, der die Merkmale des kennzeichnenden Teils des Patentanspruches 1 aufweist, ermöglicht.

Es wurde festgestellt, dass insbesondere im Falle einer fehlerhaften Beschichtung die Möglichkeit besteht, eine Entschichtung, ohne Zerstörung des Substrats, lediglich bei Mehrfachschichten, bestehend aus einem wärmebeständigen Substrat, wie Stahl, Messing, Neusilber oder deren Legierungen und vorzugsweise eine anschliessende Beschichtung mit Chrom und/oder Nickel sowie eine weitere Beschichtung mit Zirkonnitrid von 0,1 bis 2 µm und einer Deckschicht von 0,01 bis 1 µm Gold, Goldlegierung oder Gold enthaltenden Mischung vorzunehmen. Dies ermöglicht die Wiederverwendung der Gegenstände, unter Beibehaltung ihres Wertes.

Es war bis heute nicht bekannt, dass bei einer fehlerhaften Beschichtung, unter Vermeidung von wirtschaftlichem Schaden, eine Entschichtung nur bei Gegenständen, welche als Basismaterial Messing, rostfreien Stahl, Neusilber oder deren Legierungen und eine Zirkonnitridschicht mit oder ohne darunterliegender Chrom- und/oder Nickelschicht und eine dünne Goldschicht auf dem Zirkonnitridschicht aufweisen, erfolgen kann. Jeder sich mit solchen Beschichtungsprozessen auf dekorative Gegenstände, welche in der Regel ein Vielfaches des Wertes solcher Mehrfachschichten ausmachen, befassende Fachmann ist sich des Wertes solcher schmückender Artikel bewusst.

Das nachstehende Beispiel zeigt, wie und wo solche fehlerhaften Beschichtungen entstehen können.

Ein Armband aus rostfreiem Stahl, bestehend aus zahlreichen feinen gelenkigen Teilen, soll kostengünstig goldfarbig beschichtet werden und eine dem alltäglichen Gebrauch genügende Abrieb- und Korrosionsfestigkeit aufweisen. Das Armband wird vorerst einem mehrstufigen alkalischen Waschprozess unterzogen, anschliessend, auf galvanischem Weg, mit einem Chrom-Nickel-Überzug von 15 µm versehen und in einem nochmaligen aufwendigen Waschprozess mit organischen Lösungsmitteln von letzten Schmutzspuren gereinigt. In einer PVD-Sputteranlage wird die Arbeitskammer auf mindestens 3.10^{-5} mbar evakuiert und anschliessend mit Argonwieder auf einen Druck von 2.10^{-3} mbar angefüllt. Ein anschliessender Ätzprozess mit hochfrequentem Strom garantiert eine absolut saubere Oberfläche des Armbandes. In anschliessenden weiteren Prozessschritten wird über ein Plasma das Zirkonnitrid von 0,8 µm, unter gleichzeitiger Zugabe von Stickstoffgas, gebildet und anschliessend, in der gleichen Apparatur und dem gleichen Sputterverfahren, eine Goldschicht von 0,01 µm aufgetragen.

Da sich das Armband während dieses Prozesses auf etwa 200 bis 250 °C erwärmt und der Dampfdruck solcher organischer Mittel relativ gering ist, können aus den durch die feine Gelenkteile gebildeten Kapillaren, unter Vakuum, Reste von Poliermitteln und/oder Reinigungsflüssigkeiten, ausdampfen. Solche Ausgasungen verursachen auf der Oberfläche des Armbandes punktuelle Niederschläge, welche das Entstehen der goldfarbenen Schicht verhindern. Das Armband muss nochmals aufgearbeitet, d.h. entschichtet, neu poliert und erneut beschichtet werden.

Die Herstellung des erfindungsgemässen Überzuges, welcher in erster Linie aus einer Zirkonnitrid- und Goldbeschichtung besteht, kann auch mittels anderer PVD-Verfahren, wie Ionenplantierung oder Vakuumabscheidung, erfolgen.