

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88101400.5**

51 Int. Cl. 4: **C25D 11/02**

22 Anmeldetag: **01.02.88**

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

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.09.88 Patentblatt 88/36

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI NL

71 Anmelder: **Technische Universität**
Karl-Marx-Stadt
Postfach 964
DDR-9010 Karl-Marx-Stadt(DD)

72 Erfinder: **Krysmann, Waldemar, Dr. rer. nat.**
Fritz-Schmenkel-Strasse 37
DDR-9071 Karl-Marx-Stadt(DD)
Erfinder: **Kurze, Peter, Dr. sc. nat.**
Hauptstrasse 48
DDR-9109 Oberlichtenau(DD)

Erfinder: **Berger, Maria, Chem.-Ing.**

Wenzel-Verner-Strasse 37
DDR-9044 Karl-Marx-Stadt(DD)

Erfinder: **Rabending, Klaus, Dr.rer.nat.**

Arthur-Beil-Strasse 44
DDR-9115 Taura(DD)

Erfinder: **Schreckenbach, Joachim,**
Dipl.-Chem.

Am Hohen Hain 19c
DDR-9102 Limbach-Oberfrohne(DD)

Erfinder: **Schwarz, Thomas, Dipl.-Ing.**
Karl-Marx-Allee 29
DDR-9002 Karl-Marx-Stadt(DD)

Erfinder: **Hartmann, Karl-Heinz, Dipl.-Ing.**
Marktstrasse 11
DDR-4301 Güntersberge(DD)

74 Vertreter: **Hansen, Bernd, Dr.rer.nat. et al**
Hoffmann, Eitle & Partner Patentanwälte
Arabellastrasse 4
D-8000 München 81(DE)

EP 0 280 886 A1

54 **Verfahren zur Herstellung dekorativer Überzüge auf Metallen.**

57 Das Verfahren zur Herstellung dekorativer Überzüge auf Metallen findet vorwiegend Anwendung in der Schmuckindustrie, im Kunstgewerbe und Gerätebau.

Die erfinderische Lösung besteht darin, matte konturentreue dekorative Schichten mit einer homogenen Dicke von 3 μm bis 30 μm mittels einer elektrochemischen und plasmachemischen Reaktion

im Impulsbetrieb in wässrigen Elektrolyten bei Spannungsspitzen von 250 V bis 750 V, Impulszeiten von 20 μs bis 2 ms, Impulsfrequenzen von 35 Hz bis 300 Hz, Impulsströmen von 20 A bis 120 A, Elektrolyttemperaturen zwischen 318 K und 360 K und mittleren Stromdichten von 0,1 A cm bis 1 A cm abzuschneiden.

Verfahren zur Herstellung dekorativer Ueberzuege auf Metallen

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 Kalcolor-Prozess bzw. das Farbanodisieren (US-3631384). 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, Broschen 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 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-OS 1446289 wird ein spezielles Emaillierverfahren fuer dekorative Ueberzuege auf Schmuck vorgestellt. Auch eingefaebrte, eloxierte

Aluminiumteile werden als Schmuckelemente verwendet.

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 Farbhomoenitaet erzeugt werden.

Erfindungsgemaess wird die Aufgabe dadurch geloest, dass in einem waessrigen Elektrolyten auf den sperrschichtbildenden Metallen Aluminium, Titanium, Tantal, Zirkonium, Niobium oder deren Legierungen mittels einer impulsspannungsbestimmten elektrochemischen und plasmachemischen Reaktion bei:

- Spannungsspitzen von 250 V bis 750 V
- Impulszeiten von 20 μ s bis 2 ms
- Impulsfrequenzen von 35 Hz bis 300 Hz
- Impulsstroemen von 10 A bis 120 A
- Elektrolyttemperaturen von 318 K bis 360 K und
- mittleren Stromdichten von 0,1 A cm^{-2} bis 1 A cm^{-2}

matte, konturentreue dekorative Schichten mit einer homogenen Dicke von 3 μ m bis 30 μ m gebildet werden.

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 ermoeoglicht 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 fuehrte. 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 Metalloberfläche auftreten, sondern ein optisch und mechanisch hochwertiger Überzug 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 umbräufarbene, Chromionen grüne bis schwarze, Eisenionen hellgraue bis tiefschwarze, Molybdaenionen hellgraue bis dunkelgraue Schichten.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erzeugten Schichten weisen eine mittlere Oberflächenrauheit von 4 μm bis 20 μm auf und bestehen aus zwei unterschiedlichen Schichtbereichen. Der der Metalloberfläche 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 erfindungsgemäss maximal erreichbaren Schichtdicke von 30 μm tritt zwischen transparentem bzw. weissem Schichtbereich und dem Deckschichtbereich eine Übergangszone auf. Der transparente bzw. weisse Schichtbereich enthält keine farbgebenden Übergangsmetallionen 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 Grenzflächen 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 Übergangsmetallionen, eine hohe Verbundstabilität zwischen beiden Oxidschichten gewährleistet. Die Farbigekeit im Deckschichtbereich ist durch die Einlagerung von Übergangsmetallionen bedingt. Bei diesen anorganischen Farbkörpern ist die Gefahr des Ausbleichens nicht gegeben. Es entstehen lichtechte Spinelle oder Mischoxide. Durch eine erfindungsgemässe, mehrfache anodische Behandlung in verschiedenen Elektrolyten können mehrere verschiedenfarbige Deckschichtbereiche gebildet werden, so dass homogene und/oder heterogene Farbverteilungen entstehen. Das matte Aussehen dieser dekorativen Überzüge wird durch deren sehr geringen Glanz charakterisiert. Glanzmessungen nach RICHTER ergaben unabhängig vom Reflexionswinkel Glanzzahlen von 0,5 bis 1,5. Das bedeutet eine voellig matte Oberfläche. Unter-

schiedliche Konzentrationen der Übergangsmetallionen im Deckschichtbereich, deren Masseanteil sich bis 20 % bewegt, ergaben Farbschattierungen verbunden mit einem homogenen oder marmorierten oder gesprenkelten oder geflammten oder mosaikartigen Aussehen. Die Metalloberflächen können ganz oder teilweise mit der anodischen Oxidschicht versehen sein. Durch Kombination von Oberflächenbezirken mit verschiedenfarbigen und transparenten und/oder interferenzfarbenen und/oder anderen konventionellen anodischen Überzügen ergeben sich viele Gestaltungsvarianten.

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

Die Erfindung soll nachstehend an 5 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

1. Manschettenknöpfe aus Titan sind in einem Elektrolyten welcher 0,1 mol/l $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und 0,5 mol/l KH_2PO_4 enthält als Anode geschaltet und bei einer Spannung von 60 V mit einer intensiv roten arteigenen Oxidschicht versehen. Die Knöpfe werden je zur Hälfte mit einer Schutzvorrichtung abgedeckt und in einem wässrigen Elektrolyten der Zusammensetzung 0,5 mol/l NaF, 0,3 mol/l NaH_2PO_4 , 0,1 mol/l $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und 0,5 mol/l $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 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 wässrigen Elektrolyten der Konzentration 0,5 mol/l NaF, 0,5 mol/l NaH_2PO_4 und 0,1 mol/l $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 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 Aussehen. Die Oberflächenrauheit beträgt 7,6 μm und die mittlere Schichtdicke 10,1 μm . Das Portraet ist konturengetreu wiedergegeben.

3. Eine Aluminiumbrosche mit 12 cm² 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 matt-

blaue, nichtglänzende Oberfläche von hohem dekorativem Wert. Die konturentreue Wiedergabe der Initialen ist mit einer Abweichung von nur 8 µm nach der Beschichtung gewährleistet.

4. Eine Frontplatte eines elektronischen Verstärkers von 400 cm² Oberfläche aus Aluminium Al 99,5 wird in einem wässrigen Elektrolyten, der 4%ig an NaF, 6 %ig an NaCO₃ und 4 %ig an Na₂B₄O₇ 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 cm² Oberfläche wird vorderseitig nach Maskierung der Rückseite dekorativ in einem Elektrolyten, der 2 % KMnO₄, 6 % NaF, 7 % NaH₂PO₄, 3 % NH₄F und 4 % Na₂B₄O₇ 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.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung dekorativer Überzüge auf Metallen in einem wässrigen Elektrolyten unter Verwendung der sperrschichtbildenden Metalle Aluminium, Titanium, Tantal, Zirkonium, Niobium oder deren Legierungen, dadurch gekennzeichnet, dass mittels einer impulsspannungsbestimmten elektrochemischen und plasmachemischen 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
- Elektrolyttemperaturen von 318 K bis 360 K

und
- mittleren Stromdichten von 0,1 A cm⁻² bis 1 A cm⁻² matte konturentreue dekorative weisse Schichten mit einer homogenen Dicke von 3 µm bis 30 µm gebildet werden.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass durch Übergangsmetallionenhaltige Zusätze mit einer Konzentration von 1 % bis 20 % in wässrigen Elektrolyten farbige oder schwarze matte Schichten erzeugt werden.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, dass eine mehrfache Verfahrensanwendung mit verschiedenen Elektrolyten verschiedenfarbige homogene und heterogene Farbverteilungen 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.



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|---|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile. | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4) |
| Y | 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 * Zusammenfassung * --- | 1-5 | C 25 D 11/02 |
| Y | 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)" * Insgesamt * --- | 1-5 | |
| A | US-A-3 956 080 (HRADCOUSNY) ----- | | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4) |
| | | | C 25 D 11/02 C 25 D 11/04 C 25 D 11/14 C 25 D 11/26 |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 30-04-1988 | Prüfer VAN LEEUWEN R.H. |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | 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 | |
| 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 | | | |