



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 409 785 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90810539.8**

(51) Int. Cl.⁵: **C25D 11/26, C25D 11/02**

(22) Anmeldetag: **16.07.90**

(30) Priorität: **19.07.89 DD 331003**
19.07.89 DD 331004

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.01.91 Patentblatt 91/04

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH FR GB LI

(71) Anmelder: **Jenoptik Jena G.m.b.H.**
Carl-Zeiss-Strasse 1
DDR-6900 Jena(DD)

(72) Erfinder: **Schmidt, Jürgen**
Ernst-Zielinski-Strasse 27
DDR-6908 Jena(DD)
Erfinder: **Furche, Thomas**
Hugo-Schrade-Strasse 30
DDR-6908 Jena(DD)
Erfinder: **Erdmann, Roland**
Hermann-Matern-Strasse 3
DDR-6905 Jena(DD)
Erfinder: **Reichert, Marion**
Otto-Militzer-Strasse 34
DDR-6902 Jena(DD)
Erfinder: **Bayer, Ullrich**
Hugo-Schrade-Strasse 57
DDR-6908 Jena(DD)
Erfinder: **Kurze, Peter, Dr.**
Hauptstrasse 48
DDR-9109 Oberlichtenau(DD)

Erfinder: **Schwarz, Thomas, Dr.**
Max-Tuerpe-Strasse 48
O-9043 Chemnitz(DE)
Erfinder: **Schreckenbach, Joachim, Dr.**
Am Hohen Hain 19C
DDR-9101 Limbach-Oberfrohna(DD)
Erfinder: **Kletke, Hans-Jürgen**
Johannes-Dick-Strasse 56
O-9050 Chemnitz(DE)
Erfinder: **Hoffmann, Andreas, Dr.**
Jacobstrasse 20
DDR-9072 Karl-Marx-Stadt(DD)
Erfinder: **Heppner, Martin**
Liselotte-Hermann-Strasse 4
DDR-6902 Jena(DD)
Erfinder: **Hasse, Anja**
Dammweg 135
DDR-1195 Berlin(DD)
Erfinder: **Schmidt, Dorith**
Ernst-Zielinski-Strasse 27
DDR-6908 Jena(DD)
Erfinder: **Klaus, Annette**
Fritz-Kunst-Strasse 4
DDR-6908 Jena(DD)

(74) Vertreter: **Fischer, Franz Josef et al**
BOVARD AG Patentanwälte VSP
Optingenstrasse 16
CH-3000 Bern 25(CH)

EP 0 409 785 A1

(54) **Elektrolyt zur Erzeugung schwarzer Konversionsschichten auf Leichtmetallen.**

(57) Der Elektrolyt besteht aus einer ammoniakalischen Lösung, die Kaliumdihydrogenphosphat-KH₂PO₄, Kaliumchromat-K₂CrO₄ und Acetationen enthält. Dieser gesundheits- und umweltfreundliche cyanidfreie Elektrolyt ermöglicht die Erzeugung schwarzer, auch nach Temperaturwechselbelastung haftfest vorliegender tiefschwarzer Konversionsschichten auf Leichtmetallen oder deren Legierungen, insbesondere auf Titan. Es wird eine Schicht mit nahezu gleichem optischen Absorptions- und

thermischen Emissionsvermögen (α/ϵ -Verhältnis = 0,95) mittels ANOF-Verfahren realisiert. Diese Schichten sind völlig röntgenamorph und weisen daher ein ideal optisches isotropes Verhalten bezüglich Reflexion der Strahlung auf. Durch ihre minimale Ausgasrate beweisen sie eine hohe Thermovakuumstabilität. Sie sind gleichzeitig durch eine hohe UV-Stabilität gekennzeichnet. Durch den Verzicht auf Fluoridionen und den Einsatz von Acetationen wird die Homogenität der optisch schwarzen Schicht ge-

währleistet. Diese Schichten enthalten Titan, Chrom und Kupfer in den Verhältnissen von Cr:Ti = 1:(1,9-2,2) und Cr:Cu = 1:(0,8-1,3).

ELEKTROLYT ZUR ERZEUGUNG SCHWARZER KONVERSIONSSCHICHTEN AUF LEICHTMETALLEN

Die Erfindung betrifft Elektrolyte zur Erzeugung schwarzer, feinmattierter Konversionsschichten als Funktionsflächen von Baugruppen aus leichtgewichtigen Werkstoffen, speziell Titanwerkstoffen, nach dem Verfahren der anodischen Oxidation unter Funkenentladung (ANOF). Diese Elektrolyte sind langzeitstabil und die mit ihnen beschichteten Baugruppen gewährleisten eine optimale Anwendung auch unter speziellen Einsatzbedingungen.

Aus der Fach- und Patentliteratur sind eine Anzahl Elektrolyte zur Erzeugung von Konversionsschichten mittels anodischer Oxidation unter Funkenentladung auf Leichtgewichtswerkstoffen, speziell auf Ventilmetallen wie Ti, Ta, Zr, Nb oder Al, bekannt. In den Patentschriften DD-221 762 und DD-229 163 werden durch das ANOF-Verfahren erzielte schwarze bzw. grau-schwarze Konversionsschichten auf Leichtmetallen wie Al beschrieben. Nachteilig an diesen Lösungen ist, dass sie Elektrolytlösungen verwenden, die insbesondere Fluoride als NaF oder NH_4F neben Dihydrogenphosphaten als NaH_2PO_4 , Tetraboraten als Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und Chromaten sowie anderen Fremdzusätzen enthalten. Die in der Patentschrift DD-156 003 dargestellte Möglichkeit der Einlagerung von nichtmetallischen (Karbide, Oxide) und metallischen Komponenten als Dispersionsschichten mittels fluoridhaltigen ANOF-Elektrolyten auf Titanwerkstoffen beinhaltet neben dem Nachteil der Fluoridhaltigkeit des Elektrolyten die schlechte Löslichkeit der Komponenten im Elektrolyten und alle anderen Nachteile von Dispersionsschichten, wie inhomogenes Gefüge u.ä. Die Möglichkeit der Schwarzfärbung wird nicht beschrieben. Die DD-A-257 275 verweist auf dekorative Ueberzüge u.a. auf Titanwerkstoffen, die mittels ANOF-Verfahren und eines Elektrolyten, bestehend aus NAF, NaH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und Kaliumhexacyanoferrat- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ hergestellt werden. Diese Lösung birgt in sich die grosse Problematik des Gesundheits- und Umweltschutzes aufgrund des toxisch wirkenden zyanidhaltigen Elektrolyten. Die schwarze Farbe wird lediglich durch den Einsatz des Hexacyanoferrats erzielt, was, ähnlich dem schwarzen Eisen-Aluminium-Spinell, ein Titan-Spinell bildet und lediglich dekorative Zwecke erfüllt.

Es sind weiterhin eine Anzahl schwarzer Schichten auf Werkstoffen, speziell auf Ventilmetallen wie Ti, Ta, Zr, Nb, Al bekannt, deren strahlungsphysikalische Grösse optische Absorption (α) und thermische Emission (ϵ) nahezu gleich sind.

Zum einen besteht die Möglichkeit, Sonnenkollektoroberflächen einfach schwarz zu färben und damit eine Schicht mit o.g. Eigenschaften zu erzielen. Zum anderen kommen auch die verschiedens-

ten Lacksysteme zur Erzielung von schwarzen Schichten mit dem $\alpha:\epsilon$ -Verhältnis ≈ 1 zum Einsatz. Nachteilig an diesen Lösungen ist, dass keine feinmattierte Schicht erhalten wird. Besonders problematisch erweist sich ausserdem, dass ein relativ hoher Masseverlust der Lacke infolge Abgabe flüchtiger Bestandteile zu verzeichnen ist. Er beträgt 3-5,4% für die gegenwärtig eingesetzten Lacke nach 24-stündiger Haltezeit bei 125°C und 10^{-5} Torr. Der im Standard ASTM E 595-77 fixierte maximale Masseverlust bezüglich minimaler Abgabe flüchtiger Bestandteile beträgt 1% nach 24-stündiger Haltezeit bis

125°C

und 10^{-5} Torr. Diese Forderung erfüllt zur Zeit kein bekanntes Lacksystem. Somit ist keine Thermovakuumstabilität gegeben.

Die DD-A-236 978 beschreibt solarselektive Absorptionsschichten, die aus dunkelgefärbten, chromdotierten Oxidschichten auf Ventilmetallen, wie Ti, Ta, Zr, Nb, Al, bestehen und die ebenfalls mittels eines fluoridhaltigen, Dihydrogenphosphat, Tetraborat und Chromat enthaltenden Elektrolyten im ANOF-Verfahren erzeugt werden. Diese Schichten besitzen zwar ein hohes Absorptionsvermögen von $\alpha > 0,92$, weisen jedoch einen derart rauen Oberflächenstruktureffekt auf, dass daraus Mehrfachreflexionen resultieren, so dass die einfallende Strahlung ihre Energie in Form von Wärme an die Absorberschicht abgibt, und diese auf den Kollektorkörper übertragen wird. Es wird im Verhältnis zur optischen Absorption eine sehr geringe thermische Emission ϵ erzielt.

Das Ziel der Erfindung liegt in der Bereitstellung eines kostengünstigen, schadstoffarmen Elektrolyten zur Erzeugung einfach aufgebauter, optisch schwarzer, feinmattierter Konversionsschichten auf Leichtmetallen oder deren Legierungen, speziell Titan, mit hoher Langzeitstabilität und die sich durch universelle Anwendbarkeit auszeichnen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen fluorid- und cyanidfreien Elektrolyten zu entwickeln, der die Herstellung optisch schwarzer Schichten mit nahezu gleichem optischen Absorptions- und thermischen Emissionsvermögen, verbunden mit hoher Stabilität und gleichzeitiger Thermovakuumstabilität ermöglicht.

Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen definierte Erfindung gelöst. Durch den erfindungsgemässen Elektrolyten werden schwarze Konversionsschichten auf Leichtmetallen oder de-

ren Legierungen, vorzugsweise Titan, mittels anodischer Oxidation unter Funkenentladung erhalten. Vorzugsweise besteht der Elektrolyt aus einer 2- bis 6-volumenprozentigen ammoniakalischen wässrigen Lösung von 0,3 bis 0,6 mol/l Kaliumdihydrogenphosphat; 0,08 bis 0,3 mol/l Kaliumchromat und Acetationen in Konzentrationen von 0,08 bis 1,0 mol/l, bevorzugt 0,08 bis 0,5 mol/l. Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Lösung besteht darin, dass die Acetationen in Form von Kupferacetat zugesetzt werden.

Ein wesentliches Ergebnis der Anwendung des erfindungsgemässen Elektrolyten besteht darin, dass mit ihm schwarze Konversionsschichten auf Leichtmetallen oder deren Legierungen, vorzugsweise Titan, mit nahezu gleichem optischen Absorptions- und thermischen Emissionsvermögen hergestellt werden können, die Titan, Chrom und Kupfer in den Verhältnissen von Cr:Ti = 1:(1,9-2,2) und Cr:Cu = 1:(0,8-1,3) enthalten und hohe Thermovakuumstabilität besitzen.

Die Vorteile der Lösung ergeben sich im wesentlichen dadurch, dass ein Elektrolyt entwickelt wurde, der

- cyanidfrei und daher gesundheits- und umweltfreundlich ist,
 - durch den vollständigen Verzicht auf Fluoridionen und den Einsatz von Acetationen die Homogenität der schwarzen Schicht gewährleistet,
 - und dass ein Schichtsystem erreicht wird, welches
 - eine feinmattierte Oberflächenstruktur und dadurch im Gegensatz zu den bisher bekannten chromdotierten Oxidschichten auf Ventilmetallen ein nahezu gleiches optisches Absorptions- und thermisches Emissionsvermögen besitzt,
 - völlig röntgenamorph ist, d.h. die kohärenten Streubereiche sind kleiner als 4nm. Daraus resultiert ein ideal optisch isotropes Verhalten dieser Schichten bezüglich Reflexion der Strahlung bei einem maximalen Absorptionsvermögen der einfallenden Strahlung,
 - eine gute Haftfestigkeit auch nach Temperaturwechselbelastung aufweist,
 - eine sehr gute Thermovakuumstabilität, verbunden mit einer hohen Langzeitstabilität durch die minimale Abgabe flüchtiger Bestandteile des Schichtsystems realisiert.
- Damit werden funktionsbeeinträchtigende Kontaminationserscheinungen an den Baugruppen, beispielsweise in optischen Systemen, ausgeschlossen,
- gleichzeitig durch eine sehr hohe UV-Stabilität gekennzeichnet wird, und damit
 - eine optimale Anwendung auch unter speziellen Einsatzbedingungen garantiert.

Die Erfindung soll nachfolgend an einem Ausführungsbeispiel erläutert werden:

Beispiel

Ein in technischem Aceton entfettetes Objektivgehäuse aus Titanwerkstoff wird mittels plasma-chemischer anodischer Oxidation in einem wässrigen Elektrolyten, bestehend aus einer 4,5 volumenprozentigen ammoniakalischen Lösung mit 0,5 mol/l KH_2PO_4 ; 0,1 mol/l K_2CrO_4 und 0,35 mol/l $[\text{CH}_3\text{COO}]_2\text{Cu}$ bei einer Stromdichte von 0,045 A.cm⁻² beschichtet. Man erhält in einem Einstufenprozess eine tief schwarz gefärbte Konversionsschicht, deren Haftfestigkeit auf dem Objekt auch nach Temperaturwechselbelastung erhalten bleibt. Diese Schicht besitzt eine feinmattierte Oberflächenstruktur und dadurch, im Gegensatz zu den bisher bekannten Lösungen, ein nahezu gleiches optisches Absorptions- und thermisches Emissionsvermögen. Das α/ϵ -Verhältnis beträgt 0,95.

Durch den vollständigen Verzicht auf Fluoridionen und den Einsatz von Acetationen im Elektrolyten wird eine vollständig homogene, optisch schwarze Schicht erzeugt. Diese Konversionsschicht ist völlig röntgenamorph und zeigt daher ein ideal optisches isotropes Verhalten bezüglich Reflexion der Strahlung. Weiterhin wird sie gekennzeichnet durch ein maximales Absorptionsvermögen von $\alpha = 0,96$. Die in der Literatur bereits bekannten Werte liegen zwischen 0,89 und 0,95.

Untersuchungen zur Thermovakuumstabilität zeigen keine Veränderungen in optisch relevanten Bereichen.

Bedingt durch die extrem niedrige Ausgasrate von $\leq 0,03\%$ Masseverlust nach 24 Stunden bei 125 °C und 10⁻⁵ Torr, sind funktionsbeeinträchtigende Kontaminationen in optischen Systemen ausgeschlossen. Der in internationalen Orientierungsrichtlinien fixierte Masseverlust beträgt ca. 1%, die bisher erreichten Werte 3-5%. Erprobungen zur UV-Stabilität des beschichteten Objektivmaterials zeigen nach 56 Tagen intensiver künstlicher Sonneneinstrahlung keinerlei Änderung des Emissionsverhaltens.

Ansprüche.

1. Elektrolyt zur Erzeugung schwarzer Konversionsschichten auf Leichtmetallen oder deren Legierungen, insbesondere auf Titan, mittels anodischer Oxidation unter Funkenentladung, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt aus einer ammoniakalischen wässrigen Lösung besteht, die Kaliumdihydrogenphosphat, Kaliumchromat und Acetationen enthält.
2. Elektrolyt gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er 0,3 bis 0,6 mol/l Kaliumdihydrogenphosphat; 0,08 bis 0,3 mol/l Kaliumchromat und

Acetationen in Konzentrationen von 0,08 bis 1,0 mol/l in einer 2- bis 6-volumenprozentigen ammoniakalischen wässrigen Lösung enthält.

3. Elektrolyt gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass er 0,08 bis 0,5 mol/l Acetationen enthält. 5

4. Elektrolyt gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass er Kupferacetat enthält.

5. Verfahren zur Herstellung eines Elektrolyten gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Kaliumhydrogenphosphat, Kaliumchromat und ein Acetationen lieferndes Salz mit Ammoniak enthaltendem Wasser zu einer ammoniakalischen, wässrigen Lösung vermischt werden. 10 15

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass 0,3 bis 0,6 mol/l Kaliumdihydrogenphosphat, 0,08 bis 0,3 mol/l Kaliumchromat, 0,08 bis 1,0 mol/l Acetationen und Wasser mit einem Ammoniakgehalt von 2 bis 6 Vol.-% verwendet werden. 20

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass 0,08 bis 0,5 mol/l Acetationen verwendet werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Kupferacetat zur Bildung von Acetationen verwendet wird. 25

9. Verfahren zur Erzeugung schwarzer Konversionsschichten auf Leichtmetallen oder deren Legierungen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Leichtmetall oder eine Legierung davon mittels plasmachemischer, anodischer Oxidation in einem wässrigen Elektrolyten gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 bei einer Stromdichte von 0,045 A/cm² beschichtet wird. 30 35

10. Gegenstand mit schwarzer Konversionsschicht, erhalten nach dem Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht Titan, Chrom und Kupfer in den Verhältnissen von Cr:Ti = 1:(1,9 bis 2,2) und Cr:Cu = 1:(0,8 bis 1,3) 40 enthalten, wobei die erhaltenen Konversionsschichten hohe Thermovakuumstabilitäten aufweisen.

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 81 0539

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A,D	DD-A-2 291 63 (T.H. KARL-MARX-STADT) - - -		C 25 D 11/26 C 25 D 11/02
A,D	DE-A-2 369 78 (T.H. KARL-MARX-STADT) - - -		
A	CRYSTAL RES. TECHN., Band 22, 1987, Seiten 53-58; P. KURZE et al.: "Coloured ANOF layers on aluminium" - - - - -		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 25 D 9/06 C 25 D 11/26
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		26 Oktober 90	
		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: 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 anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			