



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 462 073 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 49 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **30.11.94** 51 Int. Cl.⁵: **C25D 11/06, C25D 11/14**
- 21 Anmeldenummer: **91810453.0**
- 22 Anmeldetag: **13.06.91**

54 **Elektrolyt zur Erzeugung dünner schwarzer Konversionsschichten auf Leichtmetallen.**

30 Priorität: **14.06.90 DD 341637**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.12.91 Patentblatt 91/51

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
30.11.94 Patentblatt 94/48

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH FR GB LI

56 Entgegenhaltungen:

**METALLOBERFLÄCHE Bd. 40, Nr. 12, Dezem-
ber 1986, Seiten 539 - 540 KUR-
ZE'beschichten durch anodische oxidation
unter funkenentladungen (anof)'**

73 Patentinhaber: **JENOPTIK GmbH**
Carl-Zeiss-Strasse 1
D-07743 Jena (DE)

72 Erfinder: **Haupt, Kerstin**
Otto-Schwarz-Strasse 63
W-6908 Jena (DE)
Erfinder: **Schmidt, Jürgen**
Ernst-Zielinski-Strasse 27
W-6908 Jena (DE)
Erfinder: **Schwarz, Thomas**
Max-Türpe-Strasse 48
W-9043 Chemnitz (DE)
Erfinder: **Bayer, Ulrich**
Hugo-Schrade-Strasse 57
W-6908 Jena (DE)
Erfinder: **Furche, Thomas**
Hugo-Schrade-Strasse 30
W-6908 Jena (DE)

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

EP 0 462 073 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Elektrolyte zur Erzeugung gleichmässig dünner mattschwarzer Konversionsschichten als Funktionsflächen von Bauteilen bzw. -gruppen aus Leichtmetallwerkstoffen oder deren Legierungen nach dem Verfahren der anodischen Oxidation unter Funkenentladung (ANOF). Sie stellen in ihrer Anwendung eine Beschichtungsvariante besonders für kompliziert geformte Konstruktionsteile oder -gruppen dar und sind daher besonders für den Einsatz im optischen Präzisionsgerätebau geeignet.

Aus der Fach- und Patentreliteratur sind eine Anzahl Elektrolyte zur Erzeugung von Konversionsschichten mittels ANOF-Verfahren auf Leichtgewichtswerkstoffen, speziell auf Ventilmetallen, wie Ti, Ta, Zr, Nb oder Al bekannt (s. PS-DD 229 163, PS-DD 236 978, PS-DD 142 360, PS-EP 0 280 886). Hierbei werden Elektrolyte verwendet, die vorwiegend Nebengruppenelemente enthalten, die als Hydroxo-, Amino- oder Komplexonkomplexe gebunden sind. Beispielsweise beschreibt die PS-DD 229 163 Elektrolytlösungen zur Erzeugung schwarzer bzw. grau-schwarzer Konversionsschichten auf Leichtmetallen, wie Al. Diese Elektrolytlösungen enthalten hauptsächlich Fluoride als NaF oder NH_4F , Dihydrogenphosphate als NaH_2PO_4 , Tetraborate als Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und Chromate sowie andere Fremdzusätze. Nachteilig ist dabei, dass durch die Verwendung der Fluoride besondere Arbeits-, Umweltschutz- und Entsorgungsmassnahmen erforderlich sind.

Die PS-DD 257 275 verweist auf dekorative Ueberzüge u.a. auf Titanwerkstoffen, die mittels ANOF-Verfahren und einem Elektrolyten, bestehend aus NaF, NaH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und Kaliumhexacyanoferrat- K_4 - $[\text{Fe}[\text{CN}]_6]$ hergestellt werden. Neben den bereits erwähnten Nachteilen der Fluoridhaltigkeit des Elektrolyten birgt diese Lösung in sich die grosse Problematik des Gesundheits- und Umweltschutzes aufgrund des toxisch wirkenden cyanidhaltigen Elektrolyten. Die schwarze Farbe wird lediglich durch den Einsatz des Hexacyanoferrats erzielt, was ähnlich dem schwarzen Eisen-Aluminiumspinell ein Tita-Spinell bildet und lediglich dekorative Zwecke erfüllt.

Die PS-DD 236 978 beschreibt solarselektive Absorptionsschichten, die aus dunkelgefärbten, chromatierten Oxidschichten auf Ventilmetallen, wie Ti, Ta, Zr, Nb, Al bestehen und die ebenfalls mittels eines fluoridhaltigen und Dihydrogenphosphat, Tetraborat sowie Chromat enthaltenen Elektrolyten im ANOF-Verfahren erzeugt werden. Diese Elektrolyten besitzen auch den bereits erwähnten Nachteil der Fluoridhaltigkeit und die damit erzielten Schichten weisen ausserdem einen derart rauhen Oberflächenstruktureffekt auf, dass bei ihrer Anwendung beispielsweise als Funktionsfläche für kompliziert geformte Konstruktionsteile oder Baugruppen ein solcher Abrieb zu verzeichnen ist, dass eine Masshaltigkeit nicht mehr gegeben ist. Diese Schichten besitzen zwar ein hohes Absorptionsvermögen α , verzeichnen jedoch ebenfalls, bedingt durch den rauhen Oberflächenstruktureffekt, Mehrfachreflexionen der einfallenden Strahlung, die dabei ihre Energie in Form von Wärme an die Absorptionsschicht abgibt und diese auf den Kollektorkörper übertragen wird. Es wird im Verhältnis zur optischen Absorption α eine sehr geringe thermische Emission ϵ erzielt.

Seit kurzem sind cyanid- und fluoridfreie und damit verbunden gesundheits- und umweltfreundliche Elektrolyte zur Erzeugung feinmattierter, tiefschwarzer Konversionsschichten mit nahezu gleichem optischen Absorptions- und thermischen Emissionsvermögen auf Leichtmetallen oder deren Legierungen bekannt, die mittels ANOF-Verfahren realisiert werden. Die so erzeugten Schichten sind 10 ... 12 μm stark, garantieren damit eine grosse Anwendungsbreite, sind jedoch für Konstruktionsteile (z.B. Passungen, Gewinde) mit höheren Anforderungen an Masshaltigkeit als Funktionsflächen nicht geeignet. Da der Elektrolyt u.a. aus einer 2 bis 6-volumenprozentigen ammoniakalischen Lösung besteht, tritt eine deutliche Geruchsbelästigung auf, die erhöhte Anforderungen an die Produktionstechnologie stellt.

Das Ziel der Erfindung liegt in der Bereitstellung eines einfach zu handhabenden Elektrolyten zur Erzeugung gleichmässig dünner mattschwarzer Konversionsschichten als Funktionsflächen von Bauteilen bzw. -gruppen, die auch bei kompliziert geformten Konstruktionsteilen oder -gruppen einen grossen konstruktiven Spielraum eröffnen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen schadstoffarmen, umweltfreundlichen Elektrolyten zu entwickeln, der die Herstellung optisch schwarzer Schichten mit einer Schichtdicke $<10 \mu\text{m}$ und nahezu gleichem optischen Absorptions- und thermischen Emissionsvermögen mittels ANOF-Verfahren ermöglicht.

Erfindungsgemäss wird die Aufgabe durch einen Elektrolyt zur Erzeugung dünner schwarzer Konversionsschichten auf Leichtmetallen oder deren Legierungen mittels anodischer Oxidation unter Funkenentladung dadurch gelöst, dass der Elektrolyt aus einer wässrigen Lösung besteht, die Kaliumdihydrogenphosphat, Kaliumchromat, Acetationen, Ammoniumcitrat und Ethylendiamin enthält. Zur Herstellung des Elektrolyten werden 0,4 bis 0,7 mol/l Kaliumdihydrogenphosphat; 0,03 bis 0,08 mol/l Kaliumchromat; Acetationen in Konzentrationen von 0,08 bis 0,5 mol/l; 0,1 bis 0,3 mol/l Ammoniumcitrat und 0,5 bis 0,9 mol/l Ethylendiamin zu einer wässrigen Lösung vermischt. Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Lösung besteht darin, dass als Acetationen die Ionen des Kupferacetats verwendet werden. Ein wesentliches Ergebnis der Anwendung

des erfindungsgemässen Elektrolyten besteht darin, dass mit ihm die dünnen schwarzen Konversionsschichten hergestellt werden können, indem das Leichtmetall oder dessen Legierungen mittels plasmachemischer anodischer Oxidation in einem wässrigen Elektrolyten bei einer Stromdichte von 0,005 bis 0,05 A . cm⁻² und einer Spannung von 100 - 200 V beschichtet wird.

- 5 Die Vorteile der Lösung ergeben sich im wesentlichen dadurch, dass ein Elektrolyt entwickelt wurde,
- der die Herstellung optisch schwarzer Schichten mit einer Schichtdicke <10 µm und nahezu gleichem optischen Absorptions- und thermischen Emissionsvermögen ermöglicht,
 - Welcher ammoniak-, cyanid- und fluoridfrei und daher gesundheits- und umweltfreundlich ist, d.h. es sind keine zusätzlichen Umweltschutz- und arbeitsschutztechnischen Massnahmen erforderlich,
 - 10 - bei dessen Anwendung im ANOF-Verfahren eine Konversionsschicht erreicht wird, die im Vergleich zu den bisherig bekannten, im ANOF-Verfahren erzielten Konversionsschichten eine wesentlich geringere Rauhzahl und damit eine geringere Partikelgenerierung besitzt,
 - durch dessen Einsatz im ANOF-Verfahren somit eine Beschichtungsvariante für kompliziert geformte Konstruktionsteile oder Baugruppen mit höheren Anforderungen an ihre Masshaltigkeit gegeben ist,
 - 15 - der ein Schichtsystem erzeugt, welches eine sehr gute Thermovakuumstabilität, verbunden mit einer hohen Langzeitstabilität durch eine minimale Abgabe flüchtiger Bestandteile des Schichtsystems ermöglicht. Damit werden funktionsbeeinträchtigende Kontaminationserscheinungen in Baugruppen, beispielsweise in optischen Systemen, ausgeschlossen.

20 Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachfolgend an einem Beispiel erläutert werden.

Ein entfettetes und alkalisch gebeiztes Blech aus AlMg 5 wird in einem Elektrolysebad, bestehend aus einer wässrigen Lösung aus 0,59 mol/l = 80 g/l KH₂PO₄; 0,05 mol/l = 10 g/l K₂CrO₄, 0,35 mol/ml = 70 g/l Cu-[CH₃COO]₂ . H₂O; 0,22 mol/l = 50 g/l NH₄ . citrat und 0,38 ml/l = 100 ml Ethylendiamin als Anode geschaltet und mit Hilfe der anodischen Oxidation unter Funkenentladung bei einer Stromdichte von 0,05A . cm⁻² und bei einer Spannung von 170V beschichtet. Man erhält eine tiefschwarze, matte Konversionsschicht.

Im Vergleich dazu wurde ebenfalls ein entfettetes und alkalisch gebeiztes Blech aus AlMg 5 mittels plasmachemischer anodischer Oxidation unter Funkenentladung in einem bereits bekannten wässrigen Elektrolyten, bestehend aus einer 4,5-volumenprozentigen ammoniakalischen Lösung mit 0,5 mol/l KH₂PO₄; 0,1 mol/l K₂CrO₄ und 0,35 mol/l Cu[CH₃COO]₂ bei einer Stromdichte von 0,045 A . cm⁻² beschichtet.

Man erhält auch im Einstufenprozess eine tiefschwarz gefärbte Konversionsschicht.

35

40

45

50

55

Die signifikanten Unterschiede beider Lösungen sind in Tabelle 1 dargestellt:

<u>Parameter</u>	<u>Elektrolyt bekannt</u>	<u>Elektrolyt neu</u>
Schichtcharakterisierung:		
- Schichtdicke in μm	12,0 \pm 3	3,8 \pm 0,5
- Rauhzahl in μm	3,7 \pm 0,1	1,8 \pm 0,1
- Remission in %	6,9	6,0
- Durchschlagfestigkeit in V	520	800

<u>Nachbehandlung</u>	<u>Waschen mit</u> <u>NH₃-Lösung</u>	<u>Waschen mit</u> <u>Wasser</u>
bevorzugte Anwendungenmöglichkeiten:		
	AlMg 3	AlMg 3
	AlMg 5	AlMg 5
	AlMg 1 Si 1 Mn	AlMg 1 Si 1 Mn
		AlCu 4 Si 1
		G-AlSi 10 Mg
	EMO-Ti	EMO-Ti

Es ist zu entnehmen, dass man mit dem neuen Elektrolyten eine Konversionsschicht von ca. 4 μm Schichtdicke erhält. Sie beträgt somit etwa 30 % der Schichtdicke von konventionellen schwarzen ANOF-Schichten. Die ist besonders für konstruktive Lösungen vorteilhaft, bei denen Beschichtungen ohne Veränderungen der Passungstoleranzen erfolgen müssen. So sind selbst Gewindepassungen bis H6-Toleranzen beherrschbar. Das Freisetzen von Partikeln beim Einpassen von Teilen wird minimiert. Das gute Streuvermögen von zylinderförmigen Teilen bis zu einem Innendurchmesser-/Längenverhältnis 1:10.

Die Remission bei 540 nm beträgt 6 % und ist damit mit herkömmlichen schwarzen ANOF-Schichten vergleichbar.

Die Rauigkeit (R_z) . Rauzahl beträgt 1,6 μm , während sie für konventionelle schwarze ANOF-Schichten 5,4 μm beträgt - bei gleicher Ausgangsrauigkeit von 0,7 μm . Die erzielten Schichten besitzen deshalb eine geringere Partikelgenerierung und sind deshalb als Beschichtungsvariante für kompliziert geformte Konstruktionsteile oder Baugruppen mit höheren Anforderungen an ihre Masshaltigkeit geeignet.

Die Prüfung der Durchschlagfestigkeit ist hier zu verstehen als labormässige Methode zur Ermittlung des Strom-/Spannungsverlaufes bis zum Durchschlag der Schicht unter Hochvakuumbedingungen (10^{-2}Pa). Die ermittelten Ergebnisse zeigen, dass mit abnehmender Schichtdicke aufgrund der spezifischen Morphologie der Schicht die Durchschlagfestigkeit erhalten bleibt, bzw. sich sogar etwas erhöht. Anzunehmen wäre jedoch gewesen, dass bei Schichten chemisch ähnlicher Zusammensetzung sich die Durchschlagfestigkeit mit abnehmender Schichtdicke verringert (s. Kahle, M.-Elektrische Isoliertechnik, VEB Verlag Technik, Berlin, 1988).

Weiterhin tritt beim Beschichtungsprozess durch die Verwendung eines ammoniakfreien Elektrolyten keinerlei Geruchsbelästigung auf. Ein anschliessendes Spülen mit ammoniakalischer wässriger Lösung entfällt.

Patentansprüche

1. Elektrolyt zur Erzeugung dünner schwarzer Konversionsschichten auf Leichtmetallen oder deren Legierungen mittels anodischer Oxidation unter Funkenentladung, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt aus einer wässrigen Lösung besteht, die Kaliumdihydrogenphosphat, Kaliumchromat, Acetationen, Ammoniumcitrat und Ethylendiamin enthält.
2. Elektrolyt gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung
0,4 bis 0,7 mol/l Kaliumdihydrogenphosphat,
0,03 bis 0,08 mol/l Kaliumchromat,
0,08 bis 0,5 mol/l Acetationen,
0,1 bis 0,3 mol/l Ammoniumcitrat,
0,5 bis 0,9 mol/l Ethylendiamin
enthält.
3. Elektrolyt gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Acetationen in Form von Kupferacetat vorliegen.
4. Elektrolyt gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung
0,59 mol/l KH_2PO_4 ,
0,05 mol/l K_2CrO_4 ,
0,35 mol/l $\text{Cu}[\text{CH}_3\text{COO}]_2$,
0,22 mol/l Ammoniumcitrat,
0,38 mol/l Ethylendiamin,
enthält.
5. Verfahren zur Herstellung eines Elektrolyten nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Lösung hergestellt wird, indem Kaliumdihydrogenphosphat, Kaliumchromat, Acetationen, Ammoniumcitrat und Ethylendiamin in Wasser aufgelöst werden.
6. Verfahren zur Herstellung von Elektrolyten gemäss einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass pro Liter Wasser
55 bis 97 g Kaliumdihydrogenphosphat,
6 bis 16 g Kaliumchromat,
26 bis 100 g $\text{Cu}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
22 bis 68 g Ammoniumcitrat,
131 bis 237 ml Ethylendiamin,
aufgelöst werden.
7. Verfahren zur Erzeugung dünner schwarzer Konversionsschichten auf Leichtmetall oder deren Legierungen, dadurch gekennzeichnet, dass das Leichtmetall oder deren Legierungen mittels plasmachemischer, anodischer Oxidation in einem wässrigen Elektrolyten gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 bei einer Stromdichte von 0,005 bis 0,05 $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ und einer Spannung von 100 bis 200 V beschichtet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von schwarzen Konversionsschichten mit einer Schichtdicke von $3,8 \pm 0,5 \mu\text{m}$ und einer Rauhzahl von $1,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$, einer Remission von ca. 6,0 % und einer Durchschlagfestigkeit von ca. 800 V ein Elektrolyt gemäss Anspruch 4 verwendet wird.

Claims

1. Electrolyte for producing thin black conversion layers on light metals or their alloys by means of spark discharge anodizing characterized in that the electrolyte consists of an aqueous solution which contains potassium dihydrogen phosphate, potassium chromate, acetate ions, ammonium citrate and ethylenediamine.
2. Electrolyte according to claim 1, characterized in that the aqueous solution contains
0.4 to 0.7 mol/l potassium dihydrogen phosphate,

0.03 to 0.08 mol/l potassium chromate,
 0.08 to 0.5 mol/l acetate ions,
 0.1 to 0.3 mol/l ammonium citrate,
 0.5 to 0.9 mol/l ethylenediamine.

5

3. Electrolyte according to claim 1 or 2, characterized in that the acetate ions are acetate ions from cupric acetate.

4. Electrolyte according to claim 3, characterized in that the aqueous solution contains

10

0.59 mol/l KH_2PO_4 ,
 0.05 mol/l K_2CrO_4 ,
 0.35 mol/l $\text{Cu}[\text{CH}_3\text{COO}]_2$,
 0.22 mol/l ammonium citrate,
 0.38 mol/l ethylenediamine.

15

5. Method of producing an electrolyte according to one of the claims 1 to 4, characterized in that an aqueous solution is produced in which potassium dihydrogen phosphate, potassium chromate, acetate ions, ammonium citrate and ethylenediamine are dissolved in water.

20

6. Method of producing electrolytes according to one of the claims 2 to 4, characterized in that per litre of water

55 to 97 g of potassium dihydrogen phosphate,
 6 to 16 g of potassium chromate,
 26 to 100 g of $\text{Cu}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
 22 to 68 g of ammonium citrate,
 131 to 237 ml ethylenediamine

25

are dissolved.

7. Method of producing thin black conversion layers on light metals or their alloys characterized in that the light metals or their alloys are coated by means of plasma-chemical, anodic oxidation in an aqueous electrolyte according to one of the claims 1 to 4 at a current density of 0.005 to 0.05 $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ and a voltage of 100 to 200 V.

30

8. Method according to claim 7 characterized in that to produce black conversion layers with a layer thickness of $3.8 \pm 0.5 \mu\text{m}$ and a roughness factor of $1.8 \pm 0.1 \mu\text{m}$, a remission of approximately 6.0% and a breakdown resistance of approximately 800 V, an electrolyte according to claim 4 is used.

35

Revendications

40 1. Electrolyte pour produire des couches de conversion minces et noires sur des métaux légers ou sur les alliages de ceux-ci au moyen d'oxydation anodique sous décharge à étincelles, caractérisé en ce que l'électrolyte consiste en une solution aqueuse qui contient du dihydrogénophosphate de potassium, chromate de potassium, ions d'acétate, citrate d'ammonium et éthylènediamine.

45 2. Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient

0,4 à 0,7 mol/l de dihydrogénophosphate de potassium,
 0,03 jusqu'à 0,08 mol/l de chromate de potassium,
 0,08 jusqu'à 0,5 mol/l de ions d'acétate,
 0,1 à 0,3 mol/l de citrate d'ammonium
 0,5 à 0,9 mol/l d'éthylènediamine.

50

3. Electrolyte selon la revendication 1 ou la revendication 2 caractérisé en ce que les ions d'acétate sont présents sous forme d'acétate de cuivre.

55 4. Electrolyte selon la revendication 3, caractérisé en ce que la solution aqueuse contient

0,59 mol/l de KH_2PO_4 ,
 0,05 mol/l de K_2CrO_4 ,
 0,35 mol/l de $\text{Cu}[\text{CH}_3\text{COO}]_2$,

EP 0 462 073 B1

0,22 mol/l de citrate d'ammonium,
0,38 mol/l d'éthylènediamine.

- 5
5. Procédé de préparation d'un électrolyte selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on prépare une solution aqueuse en dissolvant dans de l'eau du dihydrogénophosphate de potassium, du chromate de potassium, des ions d'acétate, du citrate d'ammonium et de l'éthylènediamine.
- 10
6. Procédé de préparation d'électrolytes selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que l'on dissout par litre d'eau
- 15
- 55 jusqu'à 97 g de dihydrogénophosphate de potassium
6 à 16 g de chromate de potassium,
26 à 100 g de $\text{Cu}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
22 à 68 g de citrate d'ammonium,
131 à 237 ml d'éthylènediamine.
- 20
7. Procédé pour produire des couches de conversion fines et noires sur des métaux légers ou sur les alliages de ceux-ci, caractérisé en ce qu'on recouvre le métal léger ou les alliages de celui-ci au moyen d'oxydation anodique plasmachimique dans un électrolyte aqueux selon l'une des revendications 1 à 4 avec une densité de courant de $0,005$ à $0,05 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ et une tension de 100 à 200 V .
- 25
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que pour produire des couches noires de conversion ayant une épaisseur de couche de $3,8 \pm 0,5 \mu\text{m}$ et un facteur de rugosité de $1,8 \pm 0,1$, une rémission d'environ $6,0 \%$ et une rigidité diélectrique d'environ 800 V , on utilise un électrolyte selon la revendication 4.

30

35

40

45

50

55