(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 723 923 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.09.2017 Patentblatt 2017/36

(21) Anmeldenummer: **12728262.2**

(22) Anmeldetag: **15.06.2012**

(51) Int Cl.:
C25D 9/06 *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2012/061491

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2012/175429 (27.12.2012 Gazette 2012/52)

(54) KONVERSIONSSCHICHTFREIE BAUTEILE VON VAKUUMPUMPEN

PIECES OF VACUUM PUMPS FREE FROM CONVERSION LAYER

PIÈCES DE POMPE À VIDE NE COMPRENANT PAS DE COUCHE DE CONVERSION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **24.06.2011 DE 102011105455**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.04.2014 Patentblatt 2014/18

(73) Patentinhaber:
- **Leybold GmbH**
  50968 Köln (DE)
- **Henkel AG & Co. KGaA**
  40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
- **FROITZHEIM, Michael**
  41539 Dormagen (DE)
- **HEPPEKAUSEN, Joseph**
  50389 Wesseling (DE)
- **PONTOLAENG, Andy**
  42289 Wuppertal (DE)
- **HÜSEMANN, Lutz**
  42781 Haan (DE)

(74) Vertreter: **dompatent von Kreisler Selting Werner - Partnerschaft von Patent- und Rechtsanwälten mbB**
Deichmannhaus am Dom
Bahnhofsvorplatz 1
50667 Köln (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 050 606
EP-A1- 1 818 428
WO-A1-03/029529
WO-A1-03/056187
WO-A2-2005/014892

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 723 923 B1

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung sind konversionsschichtfreie Bauteile von Vakuumpumpen aus Ventilmetallen und deren Legierungen.

[0002] DE 101 63 864 A1 betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen aus Ventilmetallen oder deren Legierungen mit einer dünnen Sperrschicht aus dem Metall und darauf befindlicher Oxidkeramikschicht, deren Oberfläche mit Fluorpolymeren beschichtet ist, die dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Fluorpolymere in Form einer Lösung durch Vakuumimprägnierung in das Kapillarsystem der Oxidkeramikschicht einbringt und nach Entfernen der nicht benetzenden Lösungsanteile trocknet. Demnach umfasst die Gruppe der Ventilmetalle Aluminium, Magnesium, Titan, Niob oder Zirkonium sowie deren Legierungen. Darüber hinaus werden in dieser Druckschrift aber auch weitere Bauteile von Vakuumpumpen aus Ventilmetallen definiert, wie beispielsweise Rotoren und Statoren von Turbomolekularpumpen.

[0003] Unter Aluminium und dessen Legierungen werden hier und auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung, Reinstaluminium und Legierungen AlMn; AlMnCu; $AlMg_1$; $AlMg_{1,5}$; E-AlMgSi; $AlMgSi_{0,5}$; $AlZnMgCu_{0,5}$; $AlZnMgCu_{1,5}$; G-$AlSi_{1,2}$; G-$AlSi_5MG$; G-$AlSi_8Cu_3$; G-$AlCu_4Ti$; G-$AlCu_4TiMg$ verstanden. Für die Zwecke der Erfindung eignen sich ferner außer Reinmagnesium insbesondere die Magnesiumgusslegierungen der ASTM-Bezeichnungen AS41, AM60, AZ61, AZ63, AZ81; AZ91, HK31, QE22, ZE41, ZH62, ZK51, ZK61, EZ33, HZ32 sowie die Knetlegierungen AZ31, AZ61, AZ80, M1 ZK60, ZK40. Desweiteren lassen sich Reintitanium oder auch Titanlegierungen wie $TiAl_6V4$, $TiAl5Fe_{2,5}$ und andere einsetzen.

[0004] In DE 101 63 864 A1 wird die Oxidkeramikschicht im Wesentlichen durch eine Konversionsschicht der Oberfläche des Bauteils gebildet, so dass hier praktisch ein Teil des Substratmaterials abgetragen und in die Oxidationssperrschicht umgewandelt wird.

[0005] Darüber hinaus sind bekanntermaßen auch konventionelle Anodisationsschichten (Eloxalschichten), plasmachemische Anodisationsverfahren (KEPLA-Coat®, KERONITE® und andere Verfahren) bekannt. Auch ist es bekannt, die oben genannten Ventilmetalle zu vernickeln.

[0006] Aus EP 1 818 428 A1 ist eine Verfahren zur elektrolytischen Keramikbeschichtung für Metall sowie ein Elektrolyt zur Verwendung bei der elektrolytischen Keramikbeschichtung von Metallen und metallischen Materialien bekannt.

[0007] EP 1 050 606 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von harten Schutzbeschichtungen auf Partikeln, die aus Aluminiumlegierungen hergestellt sind.

[0008] WO 2005/014892 A2 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung auf einer Kunststoffkomponente einer Vakuumpumpe. Hierbei wird auf die Komponente eine metallische Schicht aufgebracht und die Beschichtung durch elektrolytische Plasmaoxidation der metallischen Schicht hergestellt.

[0009] Allen vorgenannten Beschichtungsverfahren liegt zugrunde, dass sie konturgetreue Schichtbildungen ermöglichen. Diese Schichtsysteme haben jedoch alle ihre spezifischen Nachteile in der vakuumtechnischen Anwendung. So enthalten die Anodisationsverfahren mehr oder weniger ausgeprägte Porenstrukturen, die den Korrosionsschutz einschränken. Auch die Chemisch-Nickelschichten weisen diesbezüglich sogenannte "Pinholes" auf, die zumindest größere Schichtdicken erfordern, um die Zahl und Größe der "Pinholes" zu minimieren. Auch ist das tribologische Verhalten von Chemisch-Nickelschichten insbesondere unter Vakuum ungenügend, da derartige Schichten bei Crashs zu Kaltverschweißungen tendieren.

[0010] Alternative Beschichtungen für Bauteile von Vakuumpumpen werden beispielsweise auch in der DE 10 2005 040 648 A1 beschrieben. Hier werden Gegenstände aus Ventilmetallen, insbesondere Bauteile von Vakuumpumpen mit einer aus dem Metall gebildeten oxidkeramischen Schicht, die eine dünne Sperrschicht als Grenzschicht zum Metall aufweist, mit einer weiteren polymeren Beschichtung versehen, die auf der Basis von Parylenen gebildet wird. DE 10 2005 040 648 A1 beschreibt auch die Zusammensetzung dieser Oberflächenbeschichtung und ein Aufbringungsverfahren.

[0011] WO 03/029529 A1, WO 2006/047501 A2 und WO 2006/047526 A2 beschreiben die Herstellung eines Gegenstandes mit einer korrosions-, wärme- und abriebbeständigen keramischen Beschichtung aus Titan- und/oder Zirkoniumdioxid, die durch Gleich- oder Wechselstromanodisierung auf dem Gegenstand aus Aluminium und/oder Titan aufgebracht wird. Die in diesem Stand der Technik zugrunde liegenden Gegenstände werden nicht näher definiert. Auch sind keine Angaben über die Chemikalienbeständigkeit, insbesondere die Beständigkeit gegenüber Citronensäure oder Salz- und/oder Flußsäuredämpfen vorhanden.

[0012] Dementsprechend besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, konversionsschichtfreie Bauteile von Vakuumpumpen aus Ventilmetallen und deren Legierungen zur Verfügung zu stellen, die neben Korrosions-, Hitze- und Abriebbeständigkeit eine galvanisch erzeugte konversionsschichtfreie Beschichtung aufweisen, die darüber hinaus auch chemikalienbeständig, insbesondere beständig ist gegen Citronensäure oder Salzsäuredämpfe. Dies ist besonders wichtig bei der Herstellung von Bauteilen von Vakuumpumpen, die insbesondere im Vakuumbereich mit aggressiven Gasen wie beispielsweise HCl- und/oder HF-Dampf/Gas in Kontakt treten.

[0013] Die Lösung der vorgenannten Aufgabe besteht in einer ersten Ausführungsform aus konversionsschichtfreien Bauteile von Vakuumpumpen aus Ventilmetallen und deren Legierungen, die dadurch gekennzeichnet ist, dass deren Oberfläche eine galvanisch erzeugte Beschichtung wenigstens eines Oxids und/oder eines Oxifluorids eines Elements der Gruppe bestehend

aus Bor, Germanium, Aluminium, Magnesium, Titan, Niob, Hafnium und/oder Zirkonium und deren Gemische und/oder einem Oxifluorid der Gruppe bestehend aus Aluminium, Titan und/oder Zirkonium einer Schichtdicke im Bereich von 5 bis 50 μm, aufweist.

[0014] Die Lösung der vorgenannten Aufgabe nutzt einerseits die konturengetreue Abdeckung von Oberflächen, wie sie bei bekannten Konversionsschichten wie KEPLA-Coat® oder Anodisationsschichten möglich ist. Wesentlich im Sinne der vorliegenden Erfindung ist jedoch, dass hier kein Substratwerkstoff durch Umwandlung verloren geht, das heißt, keine Konversionsschicht erzeugt wird. Hierdurch kann im Bedarfsfall ohne Substratverluste die Beschichtung beliebig oft wiederholt werden, was besonders im Servicefall von großer Bedeutung ist.

[0015] Verfahrenstechnische Details können den oben genannten Veröffentlichungen WO 03/029529 A1, WO 2006/047501 A2 und WO 2006/047526 A2 im Einzelnen entnommen werden.

[0016] Aufgrund der hohen Abscheideraten reduzieren sich die Expositionszeiten auf etwa ein Drittel gegenüber den üblichen Anodisationsverfahren und sogar auf ein Sechstel (Viertel) gegenüber dem oben genannten KEPLA-Coat®-Verfahren. Dadurch wird ein bedeutsamer wirtschaftlicher Vorteil bereitgestellt. Darüber hinaus konnte gefunden werden, dass bei den erfindungsgemäß hergestellten konversionsschichtfreien Bauteilen von Vakuumpumpen aus Ventilmetallen und deren Legierungen kein Kanteneffekt aufgetreten ist. Insbesondere dieser Umstand ist aus den oben genannten Schriften nicht bekannt und stellt insofern einen überraschenden Vorteil der vorliegenden Erfindung dar.

[0017] Aufgrund der gegenüber den Schichten, die durch Anodisationsverfahren oder mittels dem KEPLA-Coat®-Verfahren hergestellt werden, ist im Ergebnis ein höherer Widerstand gegen abrasiven Verschleiß vorgegeben. Die abgeschiedenen Schichten können dabei eine Härte von etwa 700 HV aufweisen.

[0018] Erfindungsgemäß konnten erhebliche Vorteile im Korrosionsschutz gegenüber den bekannten Schichtsystemen erarbeitet werden. Dies betrifft insbesondere den Schutz gegen Citronensäure und Salzsäure. Bekanntermaßen sind Anodisationsschichten empfindlich gegen die Einwirkung von Citronensäure während die KEPLA-Coat®-Beschichtungen keine ausreichende Stabilität gegenüber Salzsäure aufweisen.

[0019] Es konnte gefunden werden, dass die Grundstandzeit des Elektrolyten durch analytische Überwachung und gegebenenfalls Nachdosierung über erheblich längere Perioden eingestellt werden kann, als dies mit den bisher bekannten Verfahren zur Beschichtung von Bauteilen von Vakuumpumpen aus Ventilmetallen und deren Legierungen erforderlich ist. Im Gegensatz hierzu muss der Elektrolyt von KEPLA-Coat® aufgrund von Verunreinigungen, die aus dem Grundwerkstoff stammen, nutzungsabhängig verworfen werden. Dies trifft in ähnlicher Weise auch für Elektrolyten von Anodisationsschichten zu.

[0020] Erfindungsgemäße Bauteile von Vakuumpumpen aus Ventilmetallen und deren Legierungen umfassen insbesondere Rotoren, Statoren, Statorscheibenhälften, Gewindestufen, Gehäuse und Lagerschalen.

[0021] Der Begriff der Ventilmetalle steht in Übereinstimmung mit dem Stand der Technik hier für Metalle der Gruppe Aluminium, Magnesium, Titan, Niob und/oder Zirkonium sowie deren Legierungen. Die in der Beschreibungseinleitung genannten speziellen Legierungen von Aluminium, Magnesium und Titan sind auch im Sinne der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt.

[0022] Für die Oberflächenbeschichtung werden besonders bevorzugt wenigstens ein Oxid und/oder Oxifluoride der Gruppe bestehend aus Aluminium, Titan und/oder Zirkonium ausgewählt. Damit lassen sich die erfindungsgemäßen Vorteile der vorliegenden Erfindung am besten realisieren.

[0023] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass die Dicke der Oberflächenbeschichtung 5 bis 50 μm beträgt. Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung beträgt die Dicke der Oberflächenbeschichtung 15 bis 30 μm. Wird die Dicke der Oberflächenbeschichtung zu dünn gewählt, so ist kein ausreichender Schutz gegen Korrosion, Hitze, Abrieb und Chemikalien gewährleistet. Wird hingegen die Dicke der Oberflächenbeschichtung zu groß gewählt, so neigen entsprechende Beschichtungen zum Abplatzen. Darüber hinaus sind entsprechend dicke Schichten unwirtschaftlich.

[0024] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht in dem Verfahren zur Herstellung von galvanisch erzeugten konversionsschichtfreien Bauteilen und von Vakuumpumpen aus Ventilmetallen und deren Legierungen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

(a) eine anodisierende Lösung bereitstellt, die neben Wasser wenigstens eine weitere Komponente enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe der wasserdispergierbaren komplexen Fluoride und Oxifluoride von Elementen der Gruppe bestehend aus Bor, Germanium, Aluminium, Magnesium, Titan, Niob, Hafnium und/oder Zirkonium und deren Gemischen,

(b) eine Kathode in Kontakt mit der anodisierenden Lösung bringt,

(c) die Bauteile als Anode in die anodisierende Lösung einbringt und

(d) eine elektrische Spannung zwischen Anode und Kathode anlegt um eine Oberflächenbeschichtung auf den Bauteilen aufzubringen.

[0025] Grundsätzlich ist dieses Verfahren bereits aus den genannten Schriften WO 03/029539 A1, WO 2006/047501 A2 und WO 2006/047526 A2 bekannt. Die vorliegende Erfindung unterscheidet sich insofern durch die ausgewählten Bauteile von Vakuumpumpen aus Ventilmetallen und deren Legierungen.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1:

[0026] Ein Probeblech aus $AlMgSi_1$ mit den Abmessungen von 100 x 50 x 1.5 mm wurde bei 400 Volt für 5 Minuten in einem nach WO 03/029529, WO 2006/047501 A2 und WO 2006/047526 A2 beschriebenen Elektrolyten anodisch innerhalb einer Zeitdauer von 5 Minuten beschichtet. Die ermittelte Schichtdicke betrug etwa 10 μm.

Beispiel 2:

[0027] Ein Probenblech wie unter Beispiel 2 beschrieben wurde analog innerhalb von 10 Minuten beschichtet. Die ermittelte Schichtdicke betrug etwa 12 μm.

Beispiel 3:

[0028] Die nach Beispielen 1 und 2 beschichteten Probebleche wurden einer Salzsäureatmosphäre ausgesetzt die sich über einer Vorlage von 15 Gew.-%iger Salzsäurevorlage ausbildet. Die Oxidkeramikschicht auf den Probeblechen wurde nach 144h und nach 300h Versuchsdauer auf Ablösungen untersucht. Die Oxidkeramikschicht auf den Probeblechen war nach dieser Expositionszeit unversehrt.

Beispiel 4:

[0029] Die nach den Beispielen 1 und 2 beschichteten Probebleche wurden Citronensäurelösungen mit Konzentrationen von 2%, 3,5% und 5% ausgesetzt. Die Oxidkeramikschicht auf den Probeblechen wurde nach 90h Versuchsdauer auf Ablösungen untersucht. Die Oxidkeramikschicht auf den Probeblechen war nach dieser Expositionszeit unversehrt.

Patentansprüche

1. Konversionsschichtfreie Bauteile von Vakuumpumpen aus Ventilmetallen und deren Legierungen **dadurch gekennzeichnet, dass** deren Oberfläche eine galvanisch erzeugte Beschichtung wenigstens eines Oxids eines Elements der Gruppe bestehend aus Bor, Germanium, Aluminium, Magnesium, Titan, Niob, Hafnium und/oder Zirkonium und deren Gemische und/oder einem Oxidfluorid der Gruppe bestehend aus Aluminium, Titan und/oder Zirkonium einer Schichtdicke im Bereich von 5 bis 50 μm aufweist.

2. Bauteile nach Anspruch 1 umfassend Rotoren, Statoren, Statorscheibenhälften, Gewindestufen, Gehäuse und Lagerschalen.

3. Bauteile nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Ventilmetall ausgewählt ist aus Aluminium, Magnesium, Titan, Niob und/oder Zirkonium sowie deren Legierungen.

4. Bauteile nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dicke der Oberflächenbeschichtung 15 bis 30 μm beträgt.

5. Verfahren zur Herstellung von galvanisch erzeugten konversionsschichtfreien Bauteilen von Vakuumpumpen aus Ventilmetallen und deren Legierungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** man

   (a) eine anodisierende Lösung bereitstellt, die neben Wasser wenigstens eine weitere Komponente enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe der wasserdispergierbaren komplexen Fluoride und Oxifluoride von Elementen der Gruppe bestehend aus Bor, Germanium, Aluminium, Magnesium, Titan, Niob, Hafnium und/oder Zirkonium und deren Gemische,
   (b) eine Kathode in Kontakt mit der anodisierenden Lösung bringt,
   (c) die Bauteile als Anode in die anodisierende Lösung einbringt und
   (d) eine elektrische Spannung zwischen Anode und Kathode anlegt, um eine Oberflächenbeschichtung auf den Bauteilen aufzubringen.

Claims

1. Vacuum pump components without conversion layers, made of valve metals or their alloys, **characterized in that** their surfaces have a coating of at least one oxide of an element of the group consisting of boron, germanium, aluminum, magnesium, titanium, niobium, hafnium and/or zirconium and mixtures thereof, and/or an oxyfluoride of the group consisting of aluminum, titanium and/or zirconium, produced by electroplating and having a layer thickness within a range of from 5 to 50 μm.

2. The components according to claim 1, including rotors, stators, stator disk halves, helical stages, housings and bearing shells.

3. The components according to claim 1 or 2, **characterized in that** said valve metal is selected from aluminum, magnesium, titanium, niobium and/or zirconium and their alloys.

4. The components according to any of claims 1 to 3, **characterized in that** the thickness of the surface coating is from 15 to 30 μm.

5. A process for preparing vacuum pump components without conversion layers, made of valve metals or

their alloys, that are produced by electroplating, **characterized by**

(a) providing an anodizing solution containing, in addition to water, at least one other component selected from the group of water-dispersible complex fluorides and oxyfluorides of elements of the group consisting of boron, germanium, aluminum, magnesium, titanium, niobium, hafnium and/or zirconium and mixtures thereof;
(b) contacting a cathode with said anodizing solution;
(c) inserting the components as anodes into said anodizing solution; and
(d) applying a voltage between the anode and cathode to apply a surface coating to said components.

Revendications

1. Composants de pompe à vide sans couches de conversion, en métaux de soupape ou des alliages de ceux-ci, **caractérisés en ce que** leurs surfaces présentent un revêtement d'au moins un oxyde d'un élément du groupe consistant en bore, germanium, aluminium, magnésium, titane, niobium, hafnium et/ou zirconium, et des mélanges de ceux-ci, et/ou un oxyfluorure du groupe consistant en aluminium, titane et/ou zirconium, préparés par revêtement galvanique, et ayant une épaisseur de couche comprise dans la gamme allant de 5 à 50 μm.

2. Composants selon la revendication 1, incluant des rotors, des stators, des demi-disques de stators, des étages à filetage, des boîtiers, et des coussinets.

3. Composants selon la revendication 1 ou 2, **caractérisés en ce que** ledit métal de soupape est choisi parmi l'aluminium, le magnésium, le titane, le niobium, et /ou le zirconium et leurs alliages.

4. Composants selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisés en ce que** l'épaisseur du revêtement de surface est de 15 à 30 μm.

5. Procédé pour préparer des composants de pompe à vide sans couches de conversion, en métaux de soupape ou des alliages de ceux-ci, préparés par revêtement galvanique, **caractérisé par** l'étape consistant à

(a) procurer une solution d'anodisation contenant, outre l'eau, au moins un autre composant choisi dans le groupe de fluorures et oxyfluorures complexes, dispersibles dans l'eau, d'éléments du groupe consistant en bore, germanium, aluminium, magnésium, titane, niobium, hafnium et/ou zirconium, et des mélanges de ceux-ci,
(b) mettre une cathode en contact avec ladite solution d'anodisation,
(c) introduire les composants en tant qu'anodes dans ladite solution d'anodisation, et
(d) appliquer une tension électrique entre l'anode et la cathode pour appliquer un revêtement de surface auxdits composants.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 10163864 A1 **[0002] [0004]**
- EP 1818428 A1 **[0006]**
- EP 1050606 A1 **[0007]**
- WO 2005014892 A2 **[0008]**
- DE 102005040648 A1 **[0010]**
- WO 03029529 A1 **[0011] [0015]**
- WO 2006047501 A2 **[0011] [0015] [0025] [0026]**
- WO 2006047526 A2 **[0011] [0015] [0025] [0026]**
- WO 03029539 A1 **[0025]**
- WO 03029529 A **[0026]**