

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 508 350 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92105924.2**

(51) Int. Cl.⁵: **H02M 3/156**

(22) Anmeldetag: **06.04.92**

(30) Priorität: **08.04.91 DE 9104200 U**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.10.92 Patentblatt 92/42

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI

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

(72) Erfinder: **Haupt, Jens, Dr.**
Otto-Schwarz-Strasse 63

O-6908 Jena(DE)

Erfinder: **Haupt, Kerstin, Dr.**

Otto-Schwarz-Strasse 63

O-6908 Jena(DE)

Erfinder: **Hornhauer, Henry**

Kurt-Zier-Strasse 13

O-6908 Jena(DE)

(74) Vertreter: **Geyer, Werner, Dr.-Ing. et al**
Patentanwälte GEYER & FEHNERS
Perhamerstrasse 31
W-8000 München 21(DE)

(54) **Schaltungsanordnung zur optimalen Stromerzeugung bei Prozessen der elektrochemisch initiierten plasmachemischen Schichterzeugung.**

(57) Die Erfindung betrifft eine Schaltungsanordnung zur Stromversorgung bei Prozessen der elektrochemisch initiierten plasmachemischen Schichterzeugung. Sie findet vorzugsweise bei der plasmachemischen Umwandlung elektrochemisch vorgebildeter Schichten, z. B. auf Leichtmetallen, Anwendung. Erfindungsgemäß ist der Ausgang des stellbaren Drehstrom-Transformators (1) mit nachgeschalteter 6-Puls-Gleichrichterschaltung (2) zweifach verzweigt, wobei eine erste Brückenschaltung aus einem zu einem Spannungssensor (9) parallel geschalteten Kondensator (8) besteht, eine zweite Brückenschaltung eine Freilaufdiode (10) parallel zur Strombegrenzungs-drossel (3) und dem Bad (5) zur Prozeßdurchführung, zu dem ein Impulsanalysator (4) parallel liegt, enthält und beide Brückenschaltungen durch ein Schalterbauelement (6) getrennt sind. Zur Indikation der mit der Schaltungsanordnung gesteuerten gepulsten Plasmaentladungen ist im Bad (5) zur Prozeßdurchführung ein optoelektronischer Sensor (11) eingebracht, der wie der Impulsanalysator (4), der Spannungssensor (9) und ein Stromsensor (7) mit der Steuereinheit (12) in Verbindung steht, wobei die Steuereinheit (12) das Schalterbauelement (6) mit dem Drehstrom-Transformator (1) gezielt beeinflusst, um Impulsfrequenz und Tastverhältnis opti-

mal einzustellen.

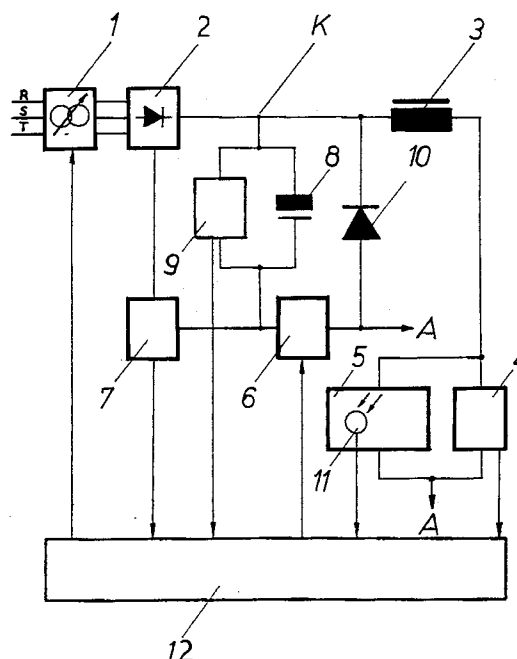


Fig. 1

Die Erfindung betrifft eine Anordnung zur optimalen Stromerzeugung bei Prozessen der elektrochemisch initiierten plasmachemischen Schichterzeugung. Sie ist vor allen Dingen bei der plasmachemischen Umwandlung elektrochemisch vorgebildeter Schichten, beispielsweise auf Leichtmetallen oder deren Legierungen, anwendbar.

Es ist allgemein bekannt, daß plasmachemische Prozesse als parasitäre Vorgänge bei der Formierung von Elektrolytkondensatoren mit Gleichspannung stattfinden können. Die Patentschriften DU 142 360 und DE-OS 23 60 630 und DE-OS 23 60 688 beschreiben die gezielte Nutzung dieses Effektes beim Formieren, bzw. Nachformieren von Elektrolytkondensatoren. Dabei wird nach dem Durchlaufen einer Formierspannung, die materialabhängig ist und häufig kleiner als 100 V beträgt, die (Gleichspannung bis zum Einsetzen der Plasmaentladung gesteigert. Nachteilig an dieser Lösung ist,

- daß die hergestellten Schichten beträchtliche Rauigkeiten besitzen
- und unterschiedliche Schichtdicken aufweisen.

Um derartige Nachteile auszuschließen, wurde in der Patentschrift US 4.869.789 vorgeschlagen, den Prozeß der elektrochemisch initiierten plasmachemischen Schichterzeugung mit Impulsstrom zu betreiben.

Für eine Anzahl verschiedenartiger komplexer elektrochemischer Prozesse ist der Einsatz von Einrichtungen zur Erzeugung von Strom- bzw. Spannungsimpulsen bekannt, beispielsweise

- zum Galvanisieren - DE-OS 25 41 528; DE-OS 26 04 628
- zum Anodisieren/Eloxieren - DE-OS 33 05 355
- zum elektrolytischen Ätzen - DE-OS 15 64 486
- zur Formierung von Kondensatorfolien - DE-OS 14 89 695
- zur elektroerosiven Bearbeitung - US 4 776 281

Für den Aufbau von Impulssystemen sind eine Reihe technischer Prinzipien bekannt. Eine Variante davon sind netzgeführte Stromrichter ohne Gleichstromzwischenkreis und Energiespeicherung nach dem Prinzip der Phasenanschnittsteuerung, z. B. zur Ansteuerung von Motoren aller Leistungsklassen oder für Licht- und Heizungssysteme. Der Nachteil dieser Lösung für die Anwendung bei der elektrochemisch initiierten plasmachemischen Schichterzeugung besteht

- in der Abhängigkeit der Kurvenform der Ausgangsspannung von der jeweilig gewählten Impulsgröße
- in der starren Verkettung der Frequenz der Ausgangsspannung mit der Netzfrequenz
- in der Abhängigkeit des Tastverhältnisses

und der Impulsspannung voneinander

- in der ungleichmäßigen, ungünstigen Netzbelastung, obwohl die netzseitige Entstörung derartiger Stromrichter technisch als gelöst gilt.

Eine andere Variante zum Aufbau von Impulssystemen sind fremdgeführte Stromrichter mit Gleichstromzwischenkreis. Damit kann den Nachteilen der obigen Variante begegnet werden.

Zur Erzeugung von Impulsen unterschiedlicher Impulsspannung bzw. -strom aus einer durch die Netzgleichrichtung festgelegten Spannung ist der Einsatz von Speicherbauelementen (im allgemeinen Induktivitäten mitunter auch in Kombination mit Kapazitäten) notwendig, z. B. Sperrwandler, wie in der DE-OS 30 40 491 beschrieben. Sie werden genutzt, um eine Versorgungsgleichspannung nach Gleichrichtung und Glättung der Impulse zu erzeugen (Schaltnetzteile).

Für die Anwendung bei der elektrochemisch initiierten plasmachemischen Schichterzeugung ergeben sich folgende Nachteile:

- Auftreten sehr unterschiedlicher Lastverhältnisse,
- Deshalb muß die in die Induktivität eingekoppelte Energie von den Lastverhältnissen abhängig gemacht werden. Das führt zwingend zu einer von der Last in weiten Grenzen abhängigen Arbeitsfrequenz, einem unterschiedlichen Tastverhältnis und einer nicht exakt reproduzierbaren Beschichtungstechnologie. Die freie Wählbarkeit der Beschichtungsparameter ist extrem eingeschränkt. Der zeitliche Verlauf von Strom und Spannung ist bei kurzzeitigen Lastschwankungen, wie sie für diese Prozesse bekannt sind, nicht ausgleichbar.

Es ist keine Sicherheit zur Begrenzung der im Impuls auftretenden Spannungsspitze gegeben und deshalb sind lokale Defekte der Schicht unvermeidbar.

Die betriebsmäßig auftretenden Spannungsspitzen führen zu erhöhten Anforderungen an die Schalterbauelemente (hohe Strombelastbarkeit in Verbindung mit hoher Spannungsfestigkeit).

Aus mündlichen Mitteilungen der Technischen Universität Chemnitz ist bekannt, bei Verfahren der elektrochemisch initiierten plasmachemischen Schichterzeugung auf eine Umrichtung völlig zu verzichten und das Elektrodensystem direkt mit Wechselstrom bzw. Drehstrom zu beaufschlagen. Nachteilig an dieser Lösung ist im besonderen:

- der bereits in der ersten Variante des Aufbaus von Impulssystemen erörterte Einsatz von Festfrequenzen,
- die sehr hohen notwendigen Symmetrieanforderungen an die verwendeten Elektroden

(identische Teile mit identischer Vorbehandlung)

- die durch Disproportionierungseffekte schlechte Reproduzierbarkeit der Schichten.
- Damit ist dieses Verfahren für Präzisionsteile in der Feingerätetechnik generell nicht geeignet.

Es ist festzustellen, daß die elektrische Prozeßführung bei der elektrochemisch initiierten plasmachemischen Schichterzeugung sehr unterschiedlich gehandhabt wird und in die Bewertung der erzeugten Schichten unzureichend einbezogen wurde. Neben der Charakteristik der eingesetzten Elektrolytsysteme ist sie jedoch die zweite wesentliche Einflußgröße auf den Prozeß der elektrochemisch initiierten Plasmabeschichtung. Allgemein bekannt ist, daß zwei Prozeßstufen existieren, die durch eine Steigerung der Elektrodenspannung ineinander übergehen. Die erste Stufe ist die sogenannte Formierphase, die einen rein elektrochemischen Prozeß darstellt und die meist bei Spannungen kleiner als 100 V abläuft. Bei höheren Spannungen setzen dann Plasmaentladungen unter Funkenbildung ein, die die eigentliche Schichtbildung realisieren. Der besondere Nachteil besteht dabei im empirischen Charakter der bisher bekannten Prozeßführungsstrategien, der die Festlegung definierter technologischer Bedingungen erschwert.

Der Erfindung liegt das Problem zugrunde, eine Schaltungsanordnung zur kontinuierlichen Stromversorgung bei Prozessen der elektrochemisch initiierten plasmachemischen Schichterzeugung zu schaffen, die die Erzeugung von Schichten ohne lokale Defekte mit guter Reproduzierbarkeit und unter definierten technologischen Bedingungen ermöglicht. Diese Schaltungsanordnung soll sich selbst optimieren und die Netzrückwirkungen und Unsymmetrien minimieren.

Dieses Problem wird mit den Maßnahmen des Anspruchs 1 gelöst. Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist im Anspruch 2 angegeben, indem als Kondensator ein Elektrolytkondensator eingesetzt ist.

Mit der Erfindung wird im Anwendungsfall eine ökonomisch vertretbare Lösung für eine kontinuierliche Stromversorgung bei Prozessen der elektrochemisch initiierten plasmachemischen Schichterzeugung und damit verbunden die Erzeugung von Schichten ohne lokale Defekte, mit guter Reproduzierbarkeit und unter definierten technologischen Bedingungen im Gegensatz zu den herkömmlich bekannten Lösungen erreicht.

Ein Ausführungsbeispiel wird anhand der Figur 1 bis 3 erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 das Prinzipschaltbild der erfindungsgemäßen Schaltungsanordnung

Fig. 2 die Wirkung der erfindungsgemäßen Schaltung im Diagramm; zeitlicher

Verlauf von Strom und Spannung

Fig. 3 im quasistationären Fall den zeitlichen Verlauf von Strom und Spannung im Badkreis

In Figur 1 sind als steuerbare Gleichspannungsquelle ein stellbarer Drehstrom-Transformator 1 mit einem Steuerausgang und nachgeschalteter 6-Puls-Gleichrichterschaltung 2 mit einem Ausgang stromquellenseitig und einem Ausgang stromsenkenseitig angeordnet. Der stromquellenseitige Ausgang der 6-Puls-Gleichrichterschaltung 2 liegt über eine Strombegrenzungs-drossel 3, über ein Impulsanalysator 4, der zu dem Bad 5 zur Prozeßdurchführung parallel geschaltet ist, über ein Schalterbauelement 6 und über ein Stromsensor 7 am stromsenkenseitigen Ausgang der 6-Puls-Gleichrichterschaltung 2 an. Außerdem ist der stromquellenseitige Ausgang der 6-Puls-Gleichrichterschaltung 2 zweifach als Brückenschaltung mit seinem stromsenkenseitigen Ausgang verzweigt. Die erste Brückenschaltung, die aus einem parallel geschalteten Kondensator 8 zu einem Spannungssensor 9 besteht, liegt über einen Knotenpunkt K am stromquellenseitigen Ausgang der 6-Puls-Gleichrichterschaltung 2 und über den anderen Knotenpunkt zwischen Schalterbauelement 6 und Stromsensor 7 an. Die zweite Brückenschaltung, die eine Freilaufdiode 10 enthält, liegt nach dem Knotenpunkt K am Eingang der Strombegrenzungs-drossel 3 und vor dem Schalterbauelement 6 an. Dem Bad 5 zur Prozeßdurchführung ist ein optoelektronischer Sensor 11 zugeordnet. Jeweils ein weiterer Ausgang des Impulsanalysators 4, des optoelektronischen Sensors 11, des Spannungssensors 9 und des Stromsensors 7 liegt an Eingängen der Steuerelektronik 12 an. Die Steuerelektronik 12 ist dem Drehstrom-Transformator 1 zugeordnet und ein Ausgang liegt am Schalterbauelement 6 an. Als Kondensator 8 ist ein Elektrolytkondensator eingesetzt.

Die Schaltung wirkt in nachstehender Weise und wird mit dem Diagramm in Fig. 2 näher erläutert. Die steuerbare Gleichspannungsquelle ist als stellbarer Drehstrom-Transformator 1 mit nachgeschalteter 6-Puls-Gleichrichterschaltung 2 ausgelegt. Es wird damit eine steuerbare Gleichspannung von 0 V bis 500 V bei geringer Restwelligkeit mit geringem Aufwand erzeugt. Die Ansteuerung des Stellmotors wird von der Steuerelektronik 11 übernommen.

In Abhängigkeit vom gewählten Elektrolyt mit dem zu beschichtenden Material wird für das Schalterbauelement 6 eine Einschaltzeit $t_{an} = 10 \text{ ms} > t_{an} 20 \mu\text{s}$ festgelegt. Mit einer Spannungsanstiegsgeschwindigkeit $dU = 5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1} > dU > 0,2 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ wird mittels des stellbaren Drehstrom-Transformators 1 und der 6-Puls-Gleichrichterschaltung 2 eine von 0 V linear steigende Gleichspannung erzeugt,

die den Formierprozeß bewirkt. Eine Abschaltung der Impulsansteuerung des Schalterbauelementes 6 und der Betrieb des Bades 5 zur Prozeßdurchführung mit Gleichstrom ist möglich, erweist sich jedoch als nicht vorteilhaft. Die Spannungsanstiegsgeschwindigkeit du wird so gewählt, daß mittlere Stromdichten l zwischen $0,005 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ und $0,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ realisiert werden. Bei gegebener Spannungsanstiegsgeschwindigkeit du ist der einstellende Formierstrom I_F ein Maß für die wirksame Oberfläche und kann daher in der Relation $I_P = \text{const} \cdot I_F$ für den eigentlichen Beschichtungsprozeß zur Bestimmung des optimalen Betriebsstromes I_P während der Plasmaentladungen herangezogen werden. Mit Erreichen des Zeitpunktes t_F für die Formierzeit, kenntlich am Einsetzen der Funkenentladungen - Registrierung mit dem optoelektronischen Sensor 11 im NIR-Gebiet, in dem die meisten Elektrolyten durchlässig sind, bzw. mit dem Erreichen der Spannung U_F -maximale Formierspannung ohne Plasmaentladung, wird die Gleichspannung so gesteuert, daß sich stets der konstante mittlere Strom I_P einstellt. Dies führt zum Ansteigen der Spannung bis zum gewählten Endwert, der in Abhängigkeit von Material und Schichtdicke zwischen 180 V und 500 V liegt. Ab diesem Zeitpunkt t_P = Zeit der Plasmaentladungen bei konstantem Strom wird die Spannung konstant gehalten, bis der Strom auf den vorgewählten Endwert I_E = Abschaltstromstärke abgeklungen ist, der zwischen 10% und 80% des Wertes I_P liegen soll. Danach erfolgt die Abschaltung der Spannungsquelle und der Beschichtungsprozeß ist beendet. Durch die Steuerelektronik 12 wird die Ausarbeitung dieses Steuerregimes garantiert.

Weiterhin sind noch folgende Schutzfunktionen eingebunden:

1. Durch Bewertung des Ausgangssignales des Stromsensors 7 wird das Schalterbauelement 6 beim Überschreiten eines kritischen Stromwertes (Kurzschluß oder Überlast) verriegelt, gleichzeitig erfolgt die Absenkung der durch den Drehstrom -Transformator 1 erzeugten Gleichspannung. Nach Beseitigung der Fehlerursache erfolgt ein erneuter Systemstart.
2. Bei mangelhafter Kontaktierung des Werkstückes kann ein stabiler Stromfluß und damit eine korrekte Schichterzeugung nicht garantiert werden. Darüber hinaus entsteht bei plötzlichem Wiedereinsetzen der Kontaktierung unter den Bedingungen einer erhöhten Spannung eine extreme Belastung des Schalterbauelementes 6. Bei Indikation dieser Art von Störung durch den Stromsensor 7 wird ebenfalls das Schalterbauelement 6 verriegelt und die Spannung abgesenkt. Nach Beseitigung der Fehlerursache erfolgt ein erneuter Systemstart. Frequenzen und Tastverhältnis des Ansteuersignals für das

Schalterbauelement 6 werden nach folgenden Gesichtspunkten optimiert.

Die Frequenz sollte aus physiologischen Gründen sich von 1 kHz unterscheiden, um den subjektiven Schalteindruck beim Betrieb des Verfahrens so gering als möglich zu halten. Andererseits ist mit einer Erhöhung der Frequenz bis zu einem systemabhängigen Grenzwert eine Verbesserung der Schichteigenschaften zu verzeichnen, da durch häufiges Löschen der Plasmaentladung "Einbrenneffekte" vermieden werden.

Die Wahl der Tastverhältnisse und der einzelnen Teilzeiten wird anhand von Fig. 3 erläutert. Fig. 3 zeigt im quasistationären Fall den zeitlichen Verlauf von Strom und Spannung im Badkreis. Beim Zuschalten der Impulsspannung zum Zeitpunkt t_0 erfolgt aufgrund des extremen kapazitiven Verhaltens derartiger Anordnungen in Elektrolyten ein intensiver Stromanstieg, der durch die Strombegrenzungs-drossel 3 limitiert wird. Danach stellt sich ein stabiler Impulsstrom ein. Beim Erreichen des Zeitpunktes t_1 wird das Schalterbauelement 6 abgeschaltet. Die in der Strombegrenzungs-drossel 3 gespeicherte Energie wird im System über die Freilaufdiode 10 umgesetzt und die Systemkapazität sehr schnell auf einen Wert entladen, bei dem die Plasmaentladungen aussetzen, Zeitpunkt t_2 = Energieabbau des elektrochemischen Systems beendet; Übergang zur parasitären Entladung des "Elektrolytkondensators" des Systems. Zum Zeitpunkt t_3 wird der Zyklus erneut gestartet.

Die Zeitdauer t_{aus} muß so gewählt werden, daß die Plasmaentladungen sicher verlöschen. Zur Indikation des Erlöschens der Plasmaentladungen ist der optoelektronische Sensor 11 eingesetzt, ebenso wird das Ausgangssignal des Impulsanalysators 4 verwendet. Im Falle vorhandener Kenntnisse über die aktuellen Zeitverläufe im System, bezogen auf die eingesetzte Elektrolyt-Werkstoffpaarung, können der optoelektronische Sensor 11 und der Impulsanalysator 4 entfallen.

Die Zeitdauer t_{an} bestimmt den maximal möglichen Energieumsatz und die erreichbare Frequenz. Beide Größen reagieren gegenläufig. Während bei erhöhtem Energieumsatz ein stärkeres Schichtwachstum zu verzeichnen ist, führt die höhere Frequenz zu qualitativ besseren Schichten.

Zur Beschichtung eines Aluminiumwerkstoffes mittels elektrochemisch initiiertem plasmachemischer Schichterzeugung wird eine Impulsfrequenz von 500 Hz gewählt und ein Tastverhältnis 1:4 eingestellt. Für die Regelung wird als kritische Stromdichte der Wert von $0,09 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ angewandt, die Beschichtungsendspannung beträgt 300 V. Nach Absinken der Stromdichte kleiner als $0,01 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ wird die Impulsspannung abgeschaltet. Die erzeugte Schicht besitzt eine extrem feine

Morphologie mit einer Schichtdicke von 17 μm , die ausgezeichnete optische und vakuumhygienische Eigenschaften aufweist.

Patentansprüche

1. Schaltungsanordnung zur Stromversorgung bei Prozessen der elektrochemisch initiierten plasmachemischen Schichterzeugung, bestehend aus einer steuerbaren Gleichspannungsquelle, einem Bad zur Prozeßdurchführung und zugehöriger Steuerelektronik, dadurch gekennzeichnet,
 - a) daß als steuerbare Gleichspannungsquelle ein stellbarer Drehstrom-Transformator (1) mit nachgeschalteter 6-Puls-Gleichrichterschaltung (2) eingesetzt ist, wobei der stellbare Drehstrom-Transformator (1) einen Steuereingang und die 6-Puls-Gleichrichterschaltung (2) einen Steuerausgang stromquellenseitig und einen Ausgang stromsenkenseitig trägt,
 - b) daß der stromquellenseitige Ausgang der 6-Puls-Gleichrichterschaltung (2) über eine Strombegrenzungs-drossel (3), über ein zu einem Impulsanalysator (4) parallel geschaltetes Bad (5) zur Prozeßdurchführung, über ein Schalterbauelement (6) und über einen Stromsensor (7) am Ausgang stromsenkenseitig der 6-Puls-Gleichrichterschaltung (2) anliegt,
 - c) daß der stromquellenseitige Ausgang der 6-Puls-Gleichrichterschaltung (2) zweifach als Brückenschaltung mit seinem stromsenkenseitigen Ausgang verzweigt ist,
 - d) wobei die erste Brückenschaltung, bestehend aus einem parallel geschalteten Kondensator (8) mit einem Spannungssensor (9) über einen Knotenpunkt (K) am stromquellenseitigen Ausgang der 6-Puls-Gleichrichterschaltung (2) zwischen Schalterbauelement (6) und Stromsensor (7) anliegt,
 - e) und die zweite, eine Freilaufdiode (10) enthaltende Brückenschaltung nach dem Knotenpunkt (K) am Eingang der Strombegrenzungs-drossel (3) und zwischen Schalterbauelement (6) und Parallelschaltung des Impulsanalysators (4) mit dem Bad (5) zur Prozeßdurchführung anliegt,
 - f) daß dem Bad (5) zur Prozeßdurchführung ein optoelektronischer Sensor (11) zugeordnet ist,
 - g) und daß jeweils ein weiterer Ausgang des Impulsanalysators (4), des optoelektronischen Sensors (11), des Spannungssensors (9) und des Stromsensors (7) an Eingängen der Steuerelektronik (12) anliegt,
 - h) daß die Steuerelektronik (12) dem stell-

baren Drehstrom-Transformator (1) zugeordnet ist,

i) und daß ein Ausgang der Steuerelektronik (12) am Schalterbauelement (6) anliegt.

2. Schaltungsanordnung zur Stromerzeugung bei Prozessen der elektrochemisch initiierten Schichterzeugung, dadurch gekennzeichnet, daß als Kondensator (8) ein Elektrolytkondensator eingesetzt ist.

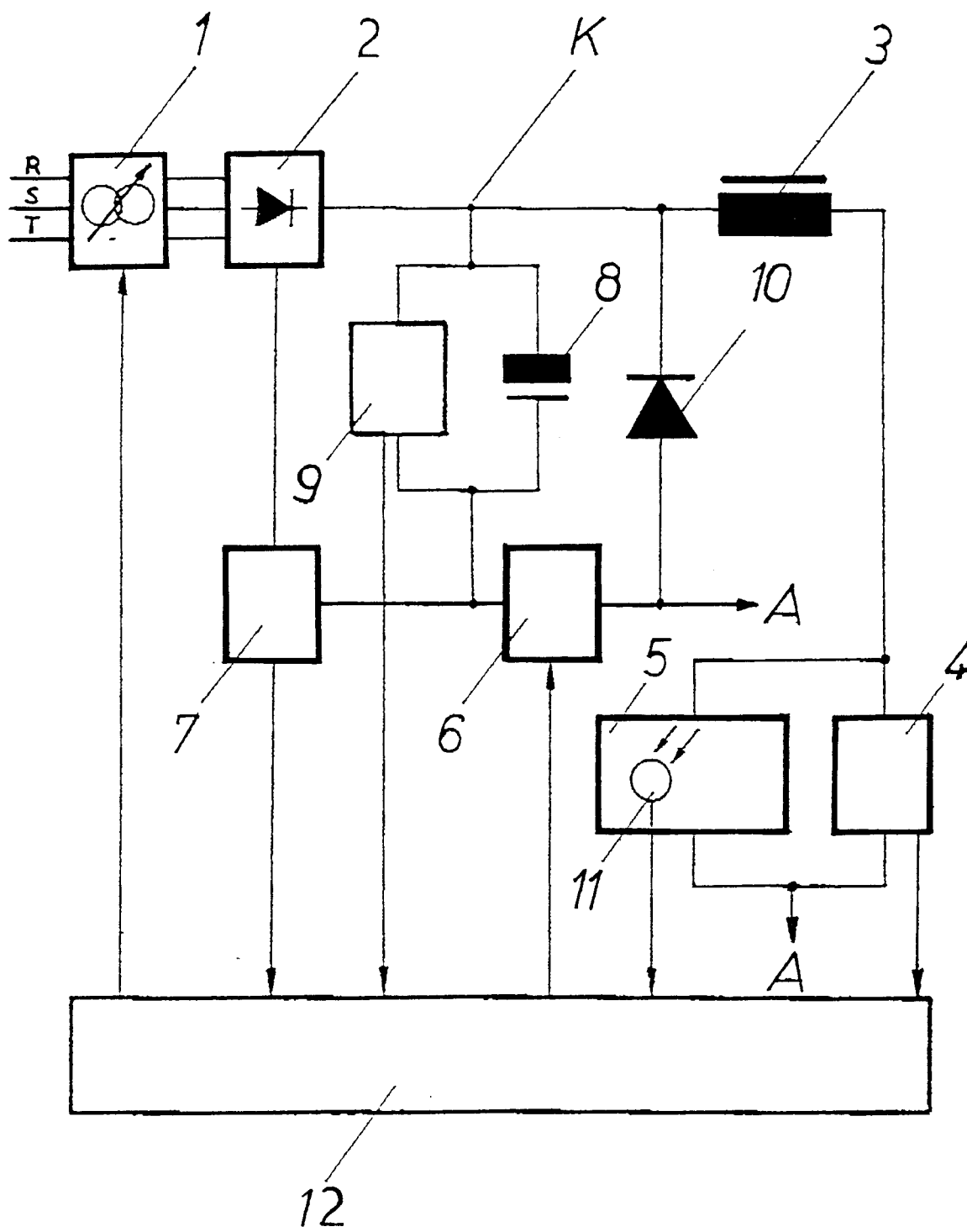


Fig. 1

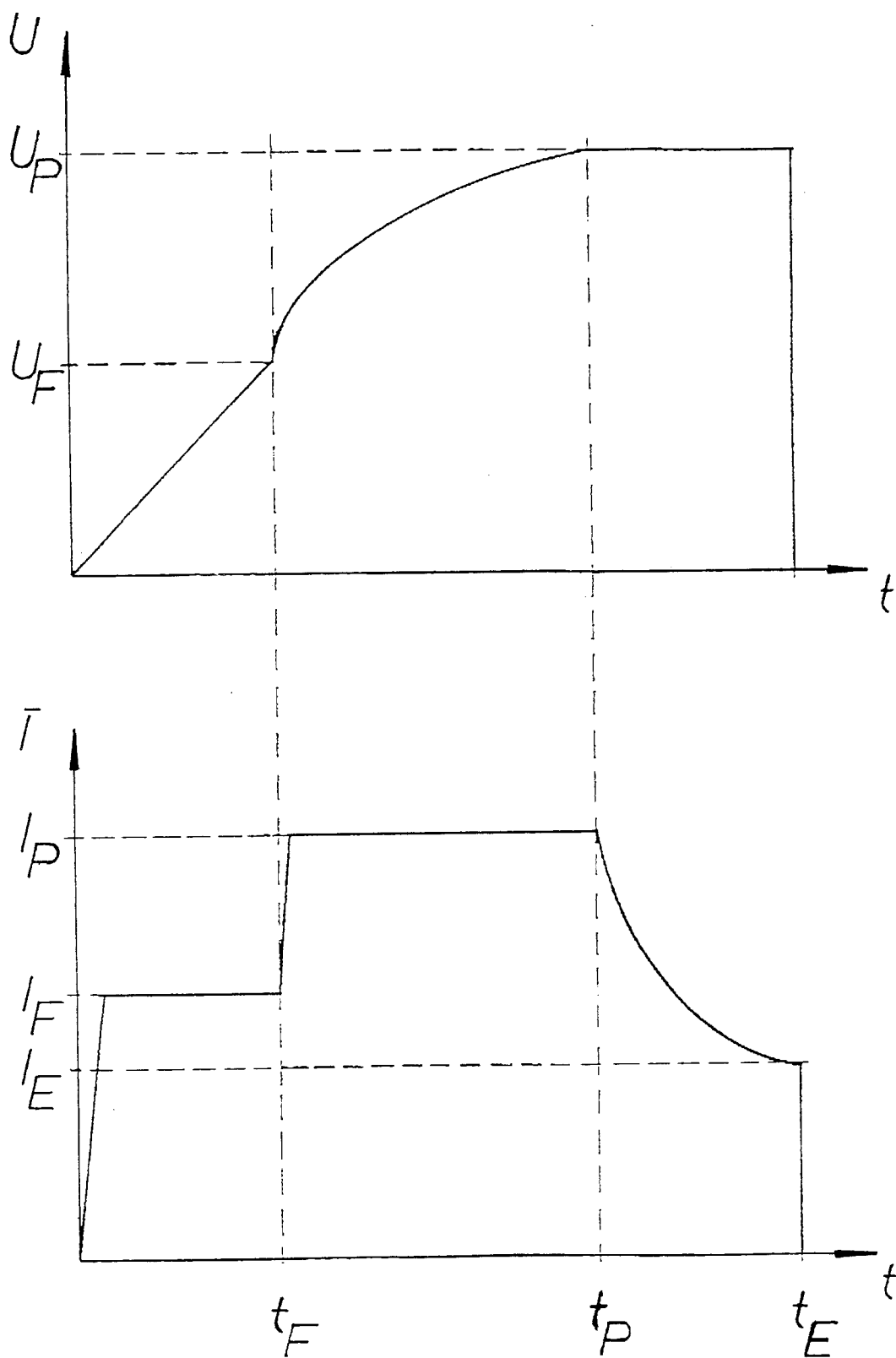


Fig. 2

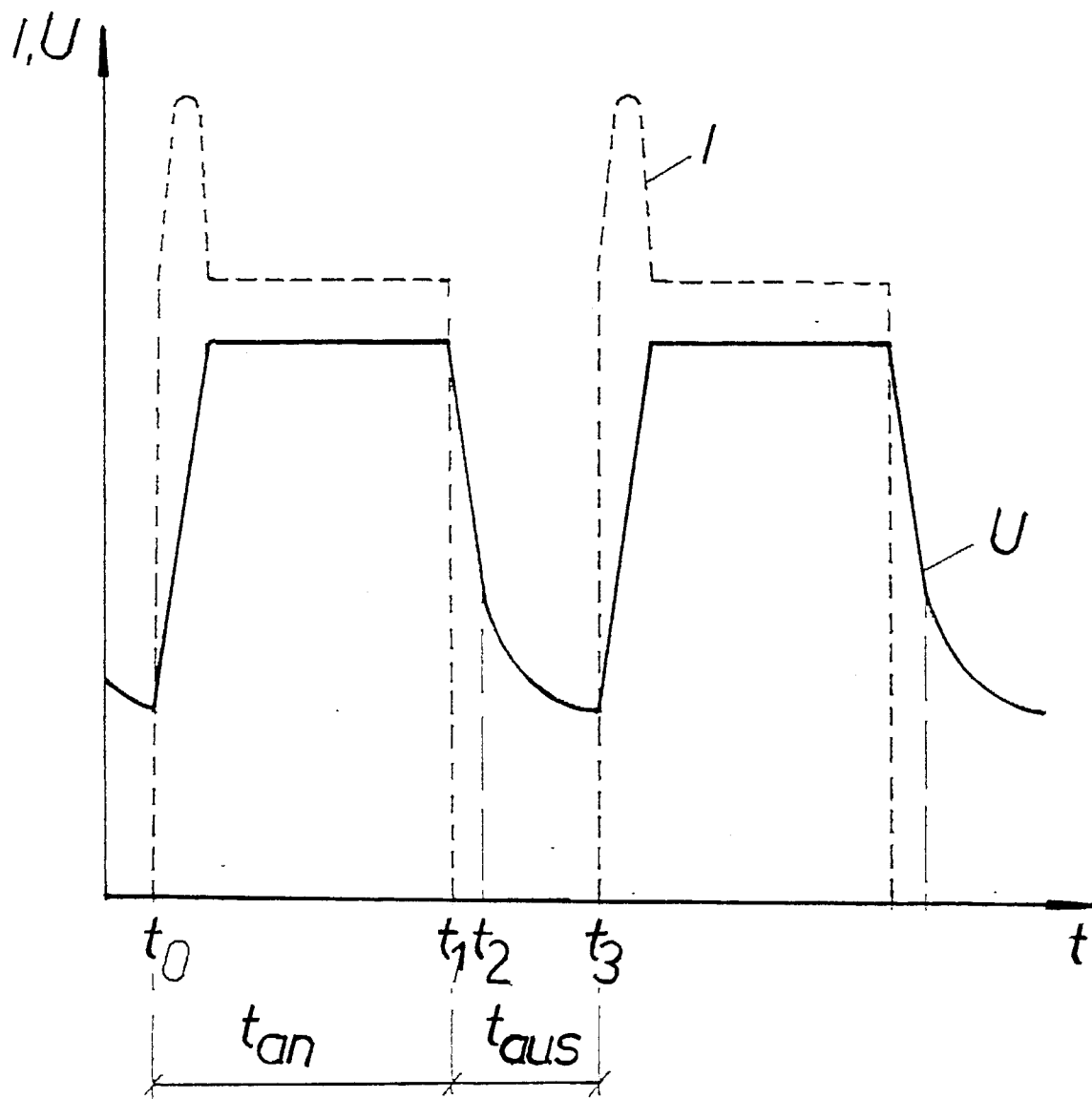


Fig. 3