

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 514 661 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92106272.5**

51 Int. Cl.⁵: **C25D 11/04**

22 Anmeldetag: **10.04.92**

30 Priorität: **21.05.91 DE 4116910**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.11.92 Patentblatt 92/48

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI

71 Anmelder: **JENOPTIK GmbH**
Carl-Zeiss-Strasse 1
O-6900 Jena(DE)

72 Erfinder: **Haupt, Kerstin, Dr.**
Otto-Schwarz-Strasse 63
O-6908 Jena(DE)
Erfinder: **Bayer, Ullrich**
Hugo-Schrade-Strasse 27
O-6908 Jena(DE)
Erfinder: **Schmidt, Jürgen**
Ernst Zielinski-Strasse 27
O-6908 Jena(DE)
Erfinder: **Furche, Thomas**
Döbereiner Strasse 39
O-6900 Jena(DE)

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

54 **Verfahren zur Erzeugung oxidkeramischer Oberflächenschichten auf siliziumhaltigen Leichtmetall-Gusslegierungen.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung weißer und schwarzer oxidkeramischer Oberflächenschichten auf siliziumhaltigen Leichtmetall-Gußlegierungen mittels plasmachemischer anodischer Oxidation. Dabei wird eine Aluminium-Gußlegierung mit Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure gebeizt und mittels plasmachemischer anodischer Oxidation in einem wäßrigen Elektrolyten beschichtet.

Es wird somit eine Beschichtungsvariante besonders für kompliziert geformte Konstruktionsteile aus siliziumhaltigen Leichtmetall-Gußlegierungen gegeben, die gegenüber herkömmlichen Beschichtungsvarianten die Erzeugung gleichmäßig dünner oxidkeramischer Oberflächenschichten ermöglicht.

EP 0 514 661 A2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung weißer und schwarzer oxidkeramischer Oberflächenschichten auf siliziumhaltigen Leichtmetall-Gußlegierungen mittels plasmachemischer anodischer Oxidation.

Es ist bekannt, haftfeste, dichte und dicke Dispersionsschichten auf Metallen, speziell auf Eisen und Eisenwerkstoffen, mittels anodischer Funkenentladung oder konventioneller thermischer Behandlung durch Abscheidung aus dispersen Systemen zu erzeugen (DD-PS 151330).

Der Nachteil dieser Lösung besteht darin,

- daß ein ständiges Rühren der Suspension erfolgen muß, um das Absetzen der dispersen Bestandteile zu vermeiden,
- daß nach dem Abscheiden der Schichten bei 900° C nachgeglüht werden muß und damit das Verfahren für Leichtmetalle ungeeignet ist,
- daß keine Angaben zur Haftfestigkeit in der Patentschrift aufgezeigt sind.

Die Patentschriften DD 142 359; DD 142 360; DD 151 331; DD 205 197; DD 209 661 und DD 218 637 beschreiben Verfahren zur Herstellung von Oxidschichten auf Aluminiumwerkstoffen, bzw. Verbunde auf Aluminiumwerkstoffen mittels ANOF-Verfahren. Nachteilig an diesen, wie auch an den oben aufgeführten ist,

- daß entweder keine Aussagen über die verwendeten Elektrolyten getroffen werden - DD 151 331,
- oder daß alle Elektrolyten fluoridhaltig sind und damit Probleme bei der Entsorgung aufwerfen,
- daß keine konkreten Aussagen über die Haftfestigkeit der erzeugten Schicht getroffen werden - PS DD 142 360; DD 218 637,
- daß durch das Auftreten einer "körnigen" Oberfläche nur eine verminderte Haftfestigkeit zu erwarten ist - PS DD 142 360,
- daß keine Angaben zur Korrosionsbeständigkeit oder hergestellten Schicht zu entnehmen sind - PS DD 209 661; DD 218 637,
- und daß aufwendige Nachbehandlungen erhöhte Anforderungen an die Produktionstechnologie stellen.

Die PS DE 40 17 711 A1 beschreibt einen Elektrolyten zur Erzeugung haftfester tiefschwarzer Konversionsschichten auf Leichtmetallen oder deren Legierungen, die mittels ANOF-Verfahren realisiert werden. Ebenso sind seit kurzem Elektrolyte zur Erzeugung extrem dünner schwarzer Konversionsschichten und Elektrolyte zur Erzeugung weißer, thermoschockbeständiger, haftfester, oxidkeramischer Oberflächenschichten auf Leichtmetallen und deren Legierungen bekannt, die ebenfalls mittels plasmachemischer anodischer Oxidation realisiert werden.

Der signifikante Nachteil all dieser aufgeführten Lösungen besteht darin, daß sie nicht als Varianten der Beschichtung von Leichtmetall-Gußlegierungen mittels plasmachemischer anodischer Oxidation geeignet sind.

Aus der Fachliteratur (wie z.B. im Taschenbuch für Galvanotechnik, Band 1, Verfahrenstechnik, 13. Ausgabe 1988, LPW-Chemie GmbH, W-4040 Neuss beschrieben) ist ebenfalls bekannt, dünne Oxidschichten auf Aluminiumwerkstoffen, u. a. auch Aluminium-Gußlegierungen mittels elektrochemischer anodischer Oxidation, speziell dem Eloxalverfahren, zu erzeugen. Diese Verfahrensweise erfordert beispielsweise zur Vorbereitung von Aluminium-Gußlegierungen für eine anodische Oxidation folgende Verfahrensschritte:

- Entfetten mit üblichen Entfettungsmitteln oder im Ultraschallbad
- Beizen in 10 - 20prozentiger Natronlauge (NaOH)
- Passivieren in 10prozentiger Salpetersäure (HNO₃)
- zwischen jedem Verfahrensschritt Spülen in destilliertem Wasser

Ein Nachteil dieser Beschichtungsvariante besteht darin, daß sie ungeeignet ist, dünne gleichmäßige Oxidschichten besonders auf kompliziert geformten Bauteilen zu erzeugen. Die Anwendung einer solchen Beschichtungsvariante ist daher sehr beschränkt und daher im optischen Präzisionsgerätebau grundsätzlich unzureichend.

Weiterhin sind aus der Patendliteratur folgende Lösungen zur Vorbehandlung von Oberflächen von Aluminiumwerkstoffen bekannt:

- DD 235 442 - Behandlung der Aluminiumoberfläche mit einem Gemisch aus einer Wasserglaslösung MgO, CaO, NaOH und Wasser zur Erzeugung eines Haftgrundes für Pur-Anstrichsysteme;
- DD 239 927 - Zweischnitt-Ätzverfahren zur Beseitigung von Gitterstörungen infolge mechanischer Vereinzelungsprozesse und zur definierten Oberflächenaufrauung bei A_{III}-B_V-Halbleiterbauelementen durch
 1. polierende Behandlung in einer Lösung aus Phosphorsäure, Wasserstoffperoxid und Wasser,
 2. gleichmäßig strukturierende Ätzung in Phosphorsäure, Wasserstoffperoxid bzw. Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid;
- DD 251 905 - Verbesserung des Haft- und Kontaktverhaltens von Metallschichten auf p⁺-Leitfähigkeitszonen von A_{III}-B_V-Halbleiterbauelementen durch Behandlung der Oberfläche mit Atzbädern aus:
 - einem Gemisch von Flußsäure, Wasserstoffperoxid und Wasser und einem zweiten Gemisch von Schwefelsäure, Wasserstoffper-

oxid und Wasser;

- DE-OS 34 05 437 - Alkalisches Bad zum dekorativen Ätzen von Aluminium und seinen Legierungen, bestehend aus Natriumhydroxyd NaOH, Natriumcarbonat Na_2CO_3 , Natriumtripolyphosphat $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, Kalziumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Kupferfluorid CuF_2 , Natriumnitrat NaNO_3 und Natriumnitrit NaNO_2 ;
- DE-OS 35 37 584 - Verfahren und Vorrichtung zur Verhinderung einer Korrosion nach Durchführung einer Plasmaätzung auf Aluminium, wobei sich SiCl_2 , Cl_2 und AlCl_3 einzeln oder gemeinsam bildet;
- GB 8 227 118 - Reinigen von zu anodisierenden Aluminiumoberflächen mittels Hexafluorphosphorsäure $\text{H}[\text{PF}_6]$ und wahlweise Salpetersäure HNO_3 ;
- US 359 339 - Verfahren zur elektrochemischen Aufrauung von Aluminium oder seinen Legierungen in einem wäßrigen Elektrolyten, bestehend aus Salpetersäure, Oxalsäure und wahlweisen Zusätzen von Borsäure, Aluminiumnitrat und/oder Wasserstoffperoxid.

All diesen Lösungen ist zu eigen,

- daß sie nicht zum selektiven Ätzen der jeweiligen Oberfläche geeignet sind und damit nicht zur Vorbehandlung und der damit verbundenen Vorbereitung der Oberfläche für eine plasmachemische anodische Oxidation auf Leichtmetall-Gußlegierungen eingesetzt werden können,
- und daß sie teilweise sehr aufwendige Vorrichtungen und Verfahrensschritte beinhalten,
- daß die Vorbehandlung, wie beispielsweise bei DD-PS 235 442, nicht ausreichend ist, um Schutzschichten mit hoher Haftfestigkeit zu erzeugen. Derartige Schutzschichten besitzen den Nachteil einer geringen Standzeit und beinhalten kleine Wartungszyklen bei Korrosionsanfälligkeit, die sich in Verwerfungen und Rißbildungen auswirken.

Die DE-OS 27 30 953 beschreibt ein naßchemisches Ätzverfahren zur Erzeugung stark aufgerauhter Oberflächen, welches jedoch den Nachteil besitzt, daß zusätzliche Unterätzungen an Kantenbereichen, z. B. Randunterätzungen hervorgerufen werden, die mechanische Zerstörungsprozesse bei der Weiterbehandlung begünstigen.

Die US-PS 40 94 752 beschreibt ein naßchemisches Ätzverfahren mittels einer Ätzlösung auf der Basis von HF und HNO_3 . Hier muß als Nachteil besonders erwähnt werden,

- daß keine reproduzierbare Aufrauung der Oberfläche möglich ist
 - und daß ein Abscheiden von Zersetzungsprodukten auf der Oberfläche zu verzeichnen ist.
- Zur Vorbehandlung von Oberflächen vorwie-

gend siliziumhaltiger Werkstoffe sind aus der Patentliteratur eine Anzahl verschiedenartiger Verfahren bekannt:

- die Trockenverfahren, wie
 - . das Plasmaätzen;
US-PS 730 988, DE-OS 36 27 311,
DE-OS 29 30 290, DE-OS 29 30 293,
US-PS 39 40 504, US-PS 40 69 096
DE-OS 34 20 347
 - . das Ionenätzen,
DE-OS 30 45 922
 - . das kathodische Zerstäuben und dgl.

Die Nachteile dieser Verfahren bestehen insbesondere darin,

- daß vor dem eigentlichen, möglichst selektiven Ätzverfahren die zu ätzende Oberfläche einer aufwendigen Vorbehandlung unterzogen werden muß, beispielsweise wird die Oberfläche mit einem organischen Resist überzogen, an definierten Stellen bestrahlt und entwickelt. Dadurch entsteht eine Resistmaske, die bestimmte Oberflächenbereiche freigibt, die im anschließenden Arbeitsschritt geätzt werden;
- daß durch den Beschuß mit energiereichen Partikeln Strahlungsschäden im verbleibenden Material, wie Gitterfehler, auftreten, die eine Weiterbehandlung der geätzten Oberfläche erschweren, bzw. verhindern,
- daß ebenfalls durch o. g. Beschuß eine hohe Resist-Erosion auftritt
- und daß eine unerwünschte Ätzung einer unter der zu ätzenden Schicht gelegenen Schicht des Körpers, bzw. störende Hinterschneidungen zu verzeichnen sind.
- die naßchemischen Ätzverfahren
 - . US-PS 8 75 833 - Ätzlösung und Verfahren zum Ätzen von Silizium mittels Äthanolamin, Piperidin, H_2O , Pyrokatechol und H_2O_2 ;
 - . DE-OS 29 50 541 - Reinigen der Oberflächen von Siliziumplatten mittels Flußsäure;
 - . JP-PS 139 620/84 - Ätzen einer polykristallinen Siliziumschicht mittels Salpetersäure und Wasserstoffperoxid;
 - . US-PS 637 874 - Herstellung einer elektronisch passivierten Oberfläche auf kristallinem Silizium mittels Flußsäure und einer organischen Oberschicht unter Inertgas

Nachteilig an diesen Lösungen ist,

- daß teilweise keine exakten Zusammensetzungen des Ätzmittels angegeben werden,
- daß aufwendige Vorbehandlungen des zu ätzenden Materials notwendig sind,
- daß der Verfahrensschritt "Ätzen" nur in kompliziert aufgebauten Apparaturen vollzogen wird,
- und daß ein Materialabtrag nur über die ge-

samte Oberfläche des zu ätzenden Werkstoffes geschieht,

- daß damit verbunden keine streng kontrollierbaren Ätzprofile geschaffen werden können
- und daß umfangreiche Maskierungsarbeiten für ein eventuelles selektives Ätzen durchgeführt werden müssen.

Weiterhin sind aus der Patentliteratur auch Verfahren zum selektiven Ätzen von Siliziumschichten bekannt:

- DD-PS 208 886 - Selektives Ätzen von phosphordotierten Siliziumschichten in einem flußsäurehaltigen Ätzmedium, wobei die Siliziumdioxidschichten in einer Wasserstoffatmosphäre bei 600 bis 1000° C getempert werden müssen, um die hohe Ätzrate zu verringern,
- DD-PS 238 622 - Selektiv wirkendes Ätzmittel zum Ätzen dotierter Siliziumdioxid- oder Silikatglasschichten. Dieses Ätzmittel besteht aus Flußsäure und einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel geringer Polarität, vorzugsweise Dioxan. Konkrete Angaben zur Ätzratenselektivität des Ätzmittels und zum selektiven Abtragen der Siliziumoberflächen werden nicht ausgewiesen.
- DD-PS 206 168 - Ätzmittel zur Strukturierung polykristalliner Siliziumschichten, bestehend aus einem Gemisch von Essigsäure, Flußsäure, Salpetersäure, Wasser, Silbernitrat und einer katalytischen Menge von Nitriten. Auch hier werden keine konkreten Angaben zur Ätzratenselektivität des Ätzmittels und zum selektiven Abtragen der polykristallinen Siliziumoberflächen ausgewiesen.
- US-PS 793 402 - Ätzlösung und Ätzverfahren für dotiertes Silizium, bestehend aus Fluorwasserstoffsäure, Salpetersäure oder Essigsäure. Auch hier sind keine Angaben über die Ätzratenselektivität des Ätzmittels nachweisbar.
- DD-PS 249 706 - Ätzmittel zum Ätzen von Siliziumdioxid oder siliziumdioxidhaltigen Gläsern auf Halbleitermaterialien, die teilweise mit Aluminium bedeckt sind. Das Ätzmittel, bestehend aus einem Natriumsalz, einer verdünnten Flußsäurelösung und einem kationenaktivem Tensid soll dabei das Abtragen des Aluminiums während der SiO₂-Ätzung vermeiden. Nachteilig an dieser Lösung ist besonders, daß diese Form der Strukturierung von Siliziumdioxid zwar selektiv, jedoch nicht aus reichend ist, den Werkstoff für eine Weiterbehandlung, wie beispielsweise die plasmachemische anodische Oxidation zur Erzeugung oxidkeramischer Oberflächenschichten auf Leichtmetall-Gußlegierungen, vorzubereiten.

Der Nachteil aller aufgeführten Lösungen besteht neben den bereits aufgeführten darin,

- daß mit dem naßchemischen Ätzverfahren grundsätzlich ein Materialabtrag über die gesamte Fläche des Werkstoffes erfolgt,
- daß, um eine selektive Ätzung zu ermöglichen, zum Teil umfangreiche Vorbehandlungen in Form von Maskierungsverfahren durchgeführt werden müssen,
- daß in bestimmten Fällen zwar eine selektive Ätzung ohne Maskierungsverfahren möglich ist, jedoch keine kontrollierbaren Ätzprofile erzeugt werden können,
- und daß derartige Varianten der Ätzung unzureichend sind für eine Weiterbehandlung des Werkstoffes hinsichtlich seiner qualitativen Parameter, beispielsweise die Erzeugung oxidkeramischer Schichten mittels plasmachemischer anodischer Oxidation auf Leichtmetall-Gußlegierungen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, welches die Herstellung oxidkeramischer Oberflächenschichten auf siliziumhaltigen Leichtmetall-Gußlegierungen ermöglicht. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Leichtmetall-Gußlegierung in einem Gemisch, enthaltend 10 Volumenteile einer 45 - 65prozentigen Salpetersäure zu 1 Volumenteil einer 30 - 48prozentigen Fluorwasserstoffsäure gebeizt und mittels plasmachemischer anodischer Oxidation in einem wäßrigen Elektrolyten, bestehend aus Kaliumdihydrogenphosphat, Kaliumchromat, Acetationen, Ammoniumcitrat und Ethylendiamin zur Erzeugung schwarzer oxidkeramischer Oberflächenschichten oder bestehend aus Kaliumdihydrogenphosphat, Natriumcarbonat, Ethylendiamin und einer Ammoniak-Lösung zur Erzeugung weißer oxidkeramischer Oberflächenschichten bei einer Stromdichte von 0,01 - 0,1 A·cm⁻² eines Impulsstromes der Frequenz von 200 - 1000 Hz und einer Spannung von 250 - 320 V beschichtet wird. Dem Gemisch, in welchem die Gußlegierung gebeizt wird, kann dabei zusätzlich Wasser beigefügt werden. Als siliziumhaltige Leichtmetall-Gußlegierung wird vorzugsweise eine Aluminium-Gußlegierung verwendet. Durch den Beizprozeß wird nachweislich ein selektiver Löseprozeß an der Oberfläche der siliziumhaltigen Leichtmetall-Gußlegierung ausgelöst, der eine Anreicherung der Oberfläche an Legierungshauptmetall bewirkt. Erfindungsgemäß ist damit die Voraussetzung geschaffen, oxidkeramische Schichten mittels plasmachemischer anodischer Oxidation auf Leichtmetall-Gußlegierungen zu erzeugen. Der Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung besteht darin, daß gegenüber herkömmlichen Beschichtungsvarianten selbst kompliziert geformte Bauteile aus Leichtmetall-Gußlegierungen mit gleichmäßig dünnen oxidkerami-

schen Oberflächenschichten mittels plasmachemischer anodischer Oxidation beschichtet werden können.

Die Erfindung soll anhand der folgenden, bevorzugten und nicht einschränkenden Beispiele erläutert werden.

Beispiel 1

Ein im Ultraschallbad entfettetes Aluminium-Gußteil aus der Legierung G- AlSi10Mg wird in einem Gemisch, bestehend aus

- 10 Teilen Salpetersäure HNO_3 (65prozentig)
- 1 Teil Fluorwasserstoffsäure HF (48prozentig)

bei Raumtemperatur 15 s lang gebeizt.

Nach einem Spülprozeß unter fließendem Wasser wird das Aluminium-Gußteil in einem Elektrolysebad, bestehend aus einer wäßrigen Lösung von

- 0,59 mol/l = 80 g/l Kaliumdihydrogenphosphat - KH_2PO_4 ,
- 0,05 mol/l = 10 g/l Kaliumchromat - K_2CrO_4
- 0,35 mol/l = 70 g/l Kupferacetat - $\text{Cu}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
- 0,22 mol/l = 50 g/l Ammoniumcitrat und
- 0,38 mol/l = 100 ml/l Ethylendiamin

als Anode geschaltet und mit Hilfe der plasmachemischen Oxidation bei einer Stromdichte von $0,05 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, einer Frequenz von 500 Hz und einer Endspannung von 320 V beschichtet.

Die so erhaltene tiefschwarze oxidkeramische Oberfläche weist eine Schichtdicke von $8 \mu\text{m}$ auf. Die Remission beträgt bei 540 nm 6%.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist eine Beschichtungsvariante für Aluminium-Gußteile gegeben, die es ermöglicht, durch den hohen Umgriff der plasmachemischen Oxidation sehr kompliziert geformte Gußteile mit einer feinmattierten, tiefschwarzen Oberflächenschicht zu versehen und sie beispielsweise für den Einsatz im optischen Gerätebau, besonders wo hohes Absorptionsvermögen und geringe Streulichtanteile erforderlich sind, befähigen.

Beispiel 2

Ein entfettetes Aluminium-Gußteil aus der Legierung G- AlSi7Mg wird in einem Gemisch, bestehend aus

- 10 Teilen Salpetersäure HNO_3 (65prozentig),
- 1 Teil Fluorwasserstoffsäure HF (48prozentig)
- und 11 Teilen destilliertem Wasser

bei Raumtemperatur 90 s lang gebeizt.

Nach einem Spülvorgang unter fließendem Wasser wird das Aluminium-Gußteil in einem Elektrolysebad, bestehend aus einer wäßrigen Lösung aus

- 0,6 mol/l = 80 g/l Kaliumdihydrogenphosphat

- KH_2PO_4 ,

- 0,5 mol/l = 140 g/l Natriumcarbonat - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

- 0,4 mol/l = 25 ml/l Ethylendiamin und

- 0,4 mol/l = 25 ml/l 25prozentige NH_3 -Lösung als Anode gepolt und mittels der plasmachemischen Oxidation bei einer Stromdichte von $0,03 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, einer Frequenz von 500 Hz und einer Endspannung von 280 V beschichtet.

Mit dieser Beschichtung erhält man auf dem Aluminium-Gußteil eine weiße oxidkeramische Oberflächenschicht mit einer Dicke von $20 \mu\text{m}$. Die Remission beträgt bei 540 nm 72%.

Zum Nachweis der durch das Beizen geschaffenen Voraussetzung zur Erzeugung oxidkeramischer Schichten mittels plasmachemischer anodischer Oxidation auf siliziumhaltigen Aluminium-Gußteilen wurden Untersuchungen mit dem analytischen Rasterelektronenmikroskop "Jevl" durchgeführt.

Figur 1 zeigt dabei das Diagramm einer Untersuchung der unbehandelten Oberfläche eines Aluminium-Gußteils der Legierung G- AlSi10Mg mit dem Rasterelektronenmikroskop.

Die Flächen unter den Peaks weisen deutlich die quantitativen Verteilungen der hauptsächlichsten Elemente Aluminium und Silizium auf der unbehandelten Oberfläche des Werkstoffes nach.

Figur 2 stellt das Diagramm einer Untersuchung der gebeizten Oberfläche des gleichen Aluminium-Gußteils mit dem Rasterelektronenmikroskop dar.

Die deutliche Verringerung der Fläche unter dem Peak für das Element Silizium weist auf eine Verarmung dieses Elementes in der Oberflächenschicht des Gußteils im Bereich von $5 \mu\text{m}$ hin, während die Fläche unter dem Peak Aluminium im Vergleich zum ungebeizten Gußteil erhalten bleibt.

Es kann geschlußfolgert werden, daß eine selektive Ätzung der Oberfläche erfolgt und somit die Voraussetzung für eine Beschichtung mittels plasmachemischer anodischer Oxidation auf siliziumhaltigen Leichtmetall-Gußlegierungen geschaffen wurde.

Vergleichsbeispiel

In Anlehnung an die im Stand der Technik aufgeführte DD-PS 249 706, die ein selektives Ätzen von Siliziumdioxid oder siliziumdioxidhaltigen Gläsern auf aluminiumbedeckten Halbleitern beschreibt, wird ein entfettetes Aluminium-Gußteil aus der Legierung G- AlSi10Mg in einem Gemisch von

- 20 g Natriumacetat

- und 30 ml Fluorwasserstoffsäure (40prozentig)

15 s gebeizt und anschließend in einem Elektrolysebad der Zusammensetzung und der Verfahrens-

parameter von Beispiel 1 der plasmachemischen anodischen Oxidation unterzogen. Es erfolgt dabei nachweislich keine Beschichtung mittels plasmachemischer Oxidation. Gestützt wird diese Aussage weiterhin durch das signifikante Verhältnis der Beschichtungsparameter Stromstärke und Spannung für den Negativ-Verlauf der Beschichtungsvariante plasmachemische anodische Oxidation.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung oxidkeramischer Oberflächenschichten auf siliziumhaltigen Leichtmetall-Gußlegierungen, dadurch gekennzeichnet,

- daß die Leichtmetall-Gußlegierung in einem Gemisch, enthaltend 10 Volumenteile einer 45 - 65prozentigen Salpetersäure zu 1 Volumenteil einer 30 - 48prozentigen Fluorwasserstoffsäure gebeizt
- und mittels plasmachemischer anodischer Oxidation in einem wäßrigen Elektrolyten, umfassend Kaliumdihydrogenphosphat, Kaliumchromat, Acetationen, Ammoniumcitrat und Ethylendiamin
- bei einer Stromdichte von $0,01 - 0,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ eines Impulsstromes der Frequenz von 200 - 1000 Hz und
- einer Spannung von 250 - 320 V beschichtet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als siliziumhaltige Leichtmetall-Gußlegierung eine Aluminium-Gußlegierung verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gemisch, in welchem die Gußlegierung gebeizt wird, zusätzlich Wasser beigelegt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der wäßrige Elektrolyt

- 0,59 mol/l Kaliumdihydrogenphosphat
- 0,05 mol/l Kaliumchromat
- 0,35 mol/l Kupfer(II)acetat
- 0,22 mol/l Ammoniumcitrat und
- 0,38 mol/l Ethylendiamin

enthält.

5. Verfahren zur Erzeugung oxidkeramischer Oberflächenschichten auf siliziumhaltigen Leichtmetall-Gußlegierungen, dadurch gekennzeichnet,

- daß die Leichtmetall-Gußlegierung in einem Gemisch, enthaltend 10 Volumenteile einer 45 - 65prozentigen Salpetersäure

zu 1 Volumenteil einer 30 - 48prozentigen Fluorwasserstoffsäure gebeizt

- und mittels plasmachemischer anodischer Oxidation in einem wäßrigen Elektrolyten, umfassend Kaliumdihydrogenphosphat, Natriumcarbonat, Ethylendiamin und eine Ammoniaklösung
- bei einer Stromdichte von $0,01 - 0,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ eines Impulsstromes der Frequenz von 200 - 1000 Hz und
- einer Spannung von 250 - 320 V beschichtet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als siliziumhaltige Leichtmetall-Gußlegierung eine Aluminium-Gußlegierung verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gemisch, in welchem die Gußlegierung gebeizt wird, zusätzlich Wasser beigelegt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der wäßrige Elektrolyt

- 0,6 mol/l Kaliumdihydrogenphosphat
- 0,5 mol/l Natriumcarbonat
- 0,4 mol/l Ethylendiamin und
- 0,4 mol/l 25prozentige Ammoniaklösung

enthält.

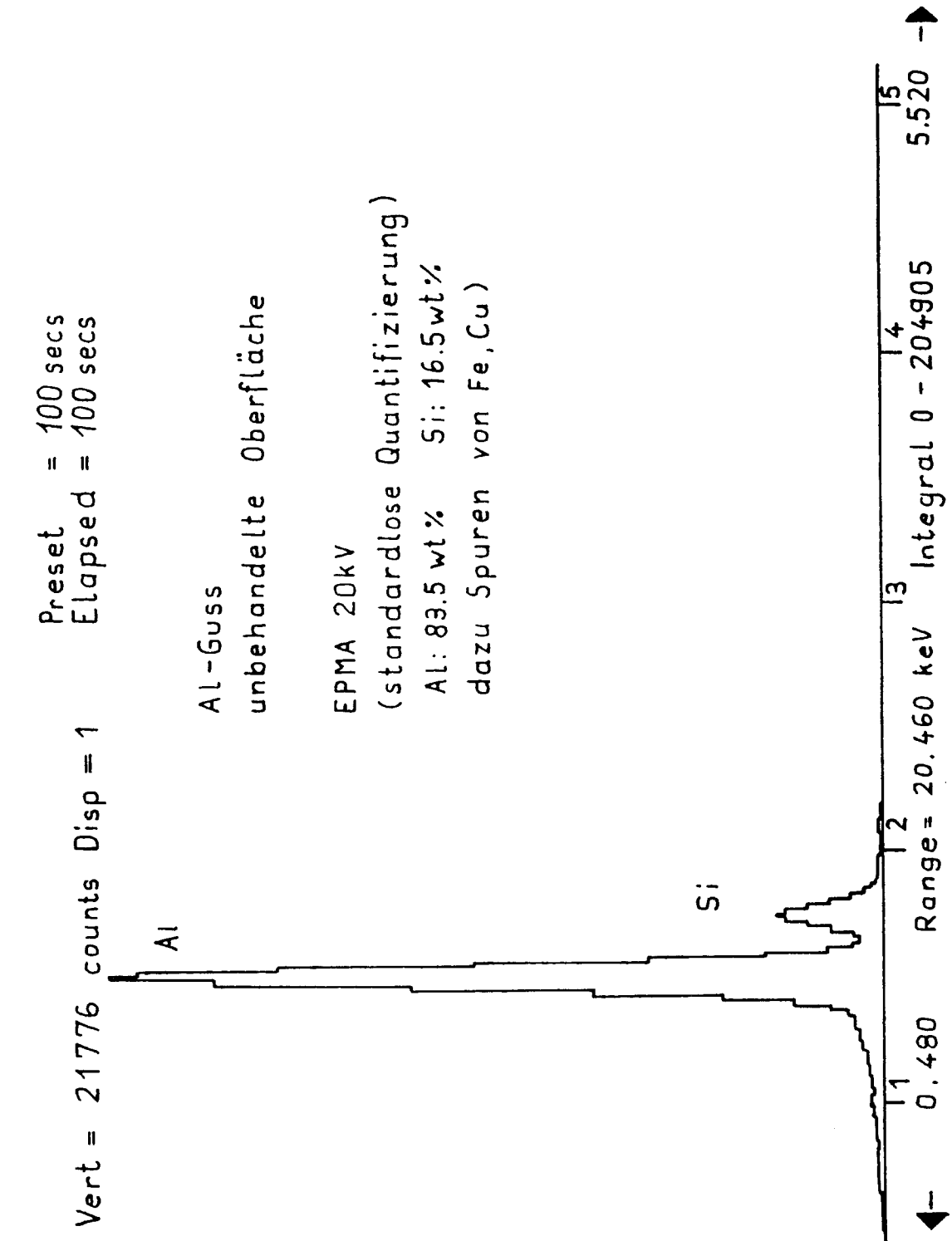


Fig.1

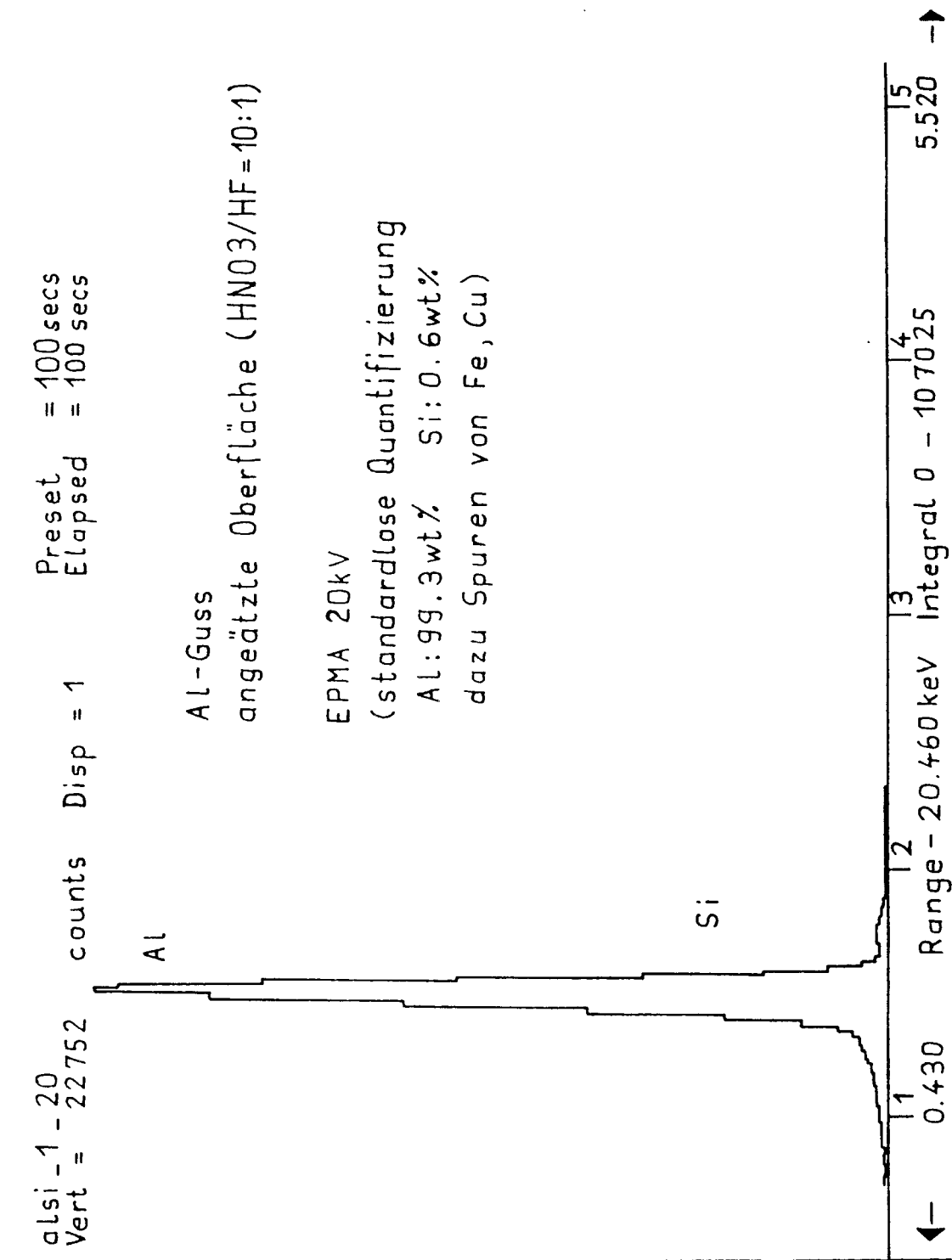


Fig. 2