

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 545 230 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92120006.9**

51 Int. Cl.⁵: **C25D 11/02**

22 Anmeldetag: **25.11.92**

30 Priorität: **27.11.91 DE 4139006**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.06.93 Patentblatt 93/23

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: **Electro Chemical Engineering GmbH**
Poststrasse 9
Zug(CH)

72 Erfinder: **Kurze, Peter, Prof. Dr.**
Friedrichstrasse 22
W-5160 Düren(DE)
Erfinder: **Kletke, Hans-Jürgen**
Tivolistrasse 103
W-5160 Düren(DE)
Erfinder: **Banerjee, Dora**
Regengasse 10
W-5014 Kerpen(DE)

74 Vertreter: **Eggert, Hans-Gunther, Dr.**
Räderscheidtstrasse 1
W-5000 Köln 41 (DE)

54 **Verfahren zur Erzeugung von ggf. modifizierten Oxidkeramiksichten auf sperrschichtbildenden Metallen und damit erhaltene Gegenstände.**

57 Um die Dicke und Verschleißfestigkeit von Oxidkeramiksichten auf sperrschichtbildenden Metallen zu erhöhen, wird eine plasmachemische anodische Oxidation in einem chloridfreien Elektrolytbad mit einem pH-Wert von 2 bis 8 bei konstanter Badtemperatur mit konstanter Stromdichte von mindestens 1 A/dm² durchgeführt, bis sich die Spannung auf einen Endwert einstellt. Auf Gegenständen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen kann eine Oxidkeramiksicht erzeugt werden, die aus Korund besteht und auch auf Magnesium und Titanium werden Schichtdicken bis zu 150 µm erreicht.

EP 0 545 230 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Oxidkeramiksichten auf sperrschichtbildenden Metallen oder deren Legierungen durch plasmachemische anodische Oxidation in wäßrig organischen Elektrolyten, wobei die Oxidkeramiksicht für spezielle Anwendungen auch noch modifiziert werden kann.

Diese anodische Oxidation ist in wäßrigen Elektrolyten eine Gas-Festkörper-Reaktion unter Plasmabedingungen, bei der der hohe Energieeintrag am Fußpunkt der Entladungssäule auf der Anode flüssiges Metall erzeugt, das mit dem aktivierten Sauerstoff ein kurzzeitergeschmolzenes Oxid bildet. Die Schichtbildung erfolgt über Partialanoden. Der Funkenentladung ist ein Formierbereich vorgelagert (P. Kurze; Dechema-Monographien Band 121 - VCH Verlagsgesellschaft 1990, Seite 167-180 mit weiteren Literaturhinweisen). Die Elektrolyte wurden so kombiniert, daß ihre positiven Eigenschaften vereint werden und qualitativ hochwertige anodisch erzeugte Oxidkeramiksichten auf Aluminium entstehen. Durch Kombination verschiedener Salze können höhere Salzkonzentrationen im Elektrolytbad und damit höhere Viskositäten erreicht werden. Solche hochviskosen Elektrolyte haben eine hohe Wärmekapazität, stabilisieren den ausgebildeten Sauerstofffilm auf der Anode und garantieren damit eine gleichmäßige Oxidschichtausbildung (DD-WP 142 360).

Aufgrund des Verlaufs der Stromdichte-Potential-Kurven (SPK) für die anodische Funkenentladung lassen sich drei markante Bereiche unterscheiden, der Faraday-, Funkenentladungs-, und Bogenentladungsbereich (s.P. Kurze loc.cit).

Auf dem Metall oder der Metallegierung befindet sich natürlicherweise eine Sperrschicht. Durch Erhöhung der Spannung des anodisch gepolten Metalls wächst die Sperrschicht. Dann entsteht an der Phasengrenze Metall/Gas/Elektrolyt partiell ein Sauerstoffplasma, durch das sich die Oxidkeramiksicht bildet. Das Metallion in der Oxidkeramiksicht stammt aus dem Metall, der Sauerstoff aus der anodischen Reaktion in dem verwendeten wäßrigen Elektrolyten. Die Oxidkeramik ist bei den ermittelten Plasmatemperaturen von etwa 7.000 Kelvin flüssig. Zur Seite des Metalls hin ist die Zeit ausreichend, damit sich die Schmelze der Oxidkeramik gut zusammenziehen kann und so eine aufgesinterte porenarme Oxidkeramiksicht bildet. Zur Seite des Elektrolyten hin wird die Schmelze der Oxidkeramik schnell durch den Elektrolyten abgekühlt und die noch abwandernden Gase, insbesondere Sauerstoff und Wasserdampf hinterlassen eine Oxidkeramiksicht mit einem weitmaschig verknüpften Kapillarsystem. Aus rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden Porendurchmesser von 0,1 µm bis 30 µm bestimmt (CERAMIC COATINGS BY ANODIC SPARK DEPOSITION G.P. Wirtz et al, MATERIALS & MANUFACTURING PROCESSES 6 (1), 87-115 (1991), insbesondere Figur 12).

In der DE-A-2 902 162 wird ein Verfahren beschrieben, in dem durch Nutzung von Funkenentladungen während der Anodisation poröse Schichten auf Aluminium hergestellt werden, die für den Einsatz in der Chromatographie bestimmt sind.

Die EP-A-280 886 beschreibt die Nutzung der anodischen Oxidation unter Funkenentladungen auf Al, Ti, Ta, Nb, Zr und deren Legierungen zur Herstellung dekorativer Schichten auf diesen Metallen.

Mit den vorbekannten Verfahren lassen sich nur Keramiksichten mit verhältnismäßig geringen Stärken bis maximal 30 µm herstellen, die für den Einsatz als Verschleiß- und Korrosionsschutzschichten unzureichend sind.

Es ist deshalb Aufgabe der Erfindung, auf den zuvor genannten Metallen Oxidkeramiksichten zu erzeugen, die eine wesentlich höhere Schichtdicke bis zu 150 µm haben, abriebfest und korrosionsbeständig sind und eine hohe Biegegewichsefestigkeit aufweisen.

Erfindungsgemäß werden Oxidkeramiksichten auf Aluminium, Magnesium, Titan, Tantal, Zirkon, Niob, Hafnium, Antimon, Wolfram, Molybdän, Vanadium, Wismut oder deren Legierungen durch plasmachemische anodische Oxidation bei Einhaltung der folgenden Parameter erzeugt:

1. Das Elektrolytbad soll chloridfrei sein, was bedeutet, daß es weniger als 5×10^{-3} mol/l Chloridionen enthält.
2. Das Elektrolytbad wird auf einen pH-Wert von 2 bis 8 eingestellt.
3. Die Badtemperatur liegt im Bereich von -30 bis +15 °C und vorzugsweise zwischen -10 und +15 °C.
4. Die Badtemperatur wird in den Grenzen von ± 2 °C konstant gehalten.
5. Die Stromdichte von mindestens 1 A/dm² wird konstant gehalten bis sich die Spannung auf einen Endwert einstellt.

Unter Aluminium und dessen Legierungen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Reinaluminium und u.a. die Legierungen AlMn; AlMnCu; AlMgI; AlMgI,5; E-AlMgSi; AlMgSi0,5; AlZnMgCu0,5; AlZnMgCu1,5; G-AlSi-12; G-AlSi5Mg; G-AlSi8Cu3; G-AlCu4Ti; G-AlCu4TiMg verstanden.

Für die Zwecke der Erfindung eignen sich ferner außer Reinaluminium insbesondere die Magnesiumgußlegierungen der ASTM-Bezeichnungen AS41, AM60, AZ61, AZ63, AZ81, AZ91, AZ92, HK31, QE22, ZE41, ZH62, ZK51, ZK61, EZ33, HZ32 sowie die Knetlegierungen AZ31, AZ61, AZ 80, M1, ZK60, ZK40.

Des weiteren lassen sich Reintitan oder auch Titanlegierungen wie TiAl6V4; TiAl5Fe2,5 u.a. einsetzen.

Das chloridfreie Elektrolytbad kann die in Verfahren für die plasmachemische anodische Oxidation üblichen anorganischen Anionen, nämlich Phosphat, Borat, Silicat, Aluminat, Fluorid oder Anionen anorganischer Säuren wie Citrat, Oxalat und Acetat enthalten.

Vorzugsweise enthält das Elektrolytbad Phosphat-, Borat- und Fluoridionen in Kombination und in einer Menge von wenigstens 0,1 mol/l von jedem einzelnen dieser Anionen bis insgesamt 2 mol/l.

Die Kationen des Elektrolytbads werden so gewählt, daß sie mit den jeweiligen Anionen möglichst gut lösliche Salze bilden, um hohe Salzkonzentrationen und Viskositäten zu ermöglichen. Das ist in der Regel bei Alkali-, Ammonium-, Erdalkali und Aluminiumionen bis 1 mol/l der Fall.

Darüber hinaus enthält das Elektrolytbad Harnstoff, Hexamethyldiamin, Hexamethylentetramin, Glykol oder Glycerin in einer Menge bis insgesamt 1,5 mol/l als Stabilisator.

Zur Erzeugung von besonders verschleißfesten Oxidkeramiksichten auf Aluminium oder deren Legierungen durch plasmachemische anodische Oxidation bei einer Stromdichte von mindestens 5 A/dm², die konstant gehalten wird, bis sich die Spannung auf einen Endwert einstellt, lassen sich auch sehr stark verdünnte Elektrolytbäder der oben beschriebenen Zusammensetzung einsetzen, in denen die Konzentration der Anionen nur 0,01 bis 0,1 mol/l beträgt. In diesen stark verdünnten Bädern liegt der PH-Wert zwischen 10 und 12, vorzugsweise bei 11. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit dieses Elektrolytbades kann sich der Spannungsendwert bis auf 2.000 V einstellen. Der durch die plasmachemische Reaktion verursachte Energieeintrag ist dementsprechend sehr hoch. Die sich bildende Oxidkeramiksicht auf den Aluminiumwerkstoffen besteht aus Korund, wie Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigen. Es werden Härten der Oxidkeramiksicht bis 2.000 HV erreicht. Diese Oxidkeramiksichten sind insbesondere dort einsetzbar, wo ein extrem hoher abrasiver Verschleißschutz gefordert ist.

Die Wahl der Spannungs- und Stromform, wie Gleich-, Wechsel-, Dreh-, Impuls- und/oder mehrphasig verketteter Wechselstrom in den Frequenzen bis 500 Hz hat überraschenderweise auf den Schichtbildungsprozeß zur Erzeugung der Keramiksicht auf den Metallen keinen Einfluß.

Die Stromversorgung zum plasmachemischen Anodisieren zur Bildung der Keramiksicht erfolgt in der Weise, daß die erforderliche Stromdichte von mindestens 1 A/dm² konstant gehalten und daß die Spannung auf einen sich einstellenden Endwert gefahren wird. Der Spannungsendwert liegt zwischen 50 und 400 Volt und wird durch das verwendete Metall, bzw. durch dessen Legierungsbestandteile, durch die Zusammensetzung des Elektrolytbades und durch seine Badführung bestimmt.

Gegenstand der Erfindung sind auch die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Gegenstände aus sperrschichtbildenden Metallen oder deren Legierungen mit plasmachemisch erzeugten Oxidkeramiksichten einer Dicke von 40 bis 150 µm, vorzugsweise 50 bis 120 µm.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

Beispiel 1

Eine Probeplatte aus AlMgSi1 mit einer Oberfläche von 2 dm² wird entfettet und anschließend mit destilliertem Wasser gespült.

Die so behandelte Probe wird in einem wäßrig/organischen chloridfreien Elektrolytbad der Zusammensetzung

a) Kationen	0,13 mol/l Natriumionen 0,28 mol/l Ammoniumionen
b) Anionen	0,214 mol/l Phosphat 0,238 mol/l Borat 0,314 mol/l Fluorid
c) Stabilisator und Komplexbildner	0,6 mol/l Hexamethylentetramin

bei einer Stromdichte von 4 A/dm² und einer Elektrolyttemperatur von 12°C ± 2°C plasmachemisch anodisch oxidiert. Nach einer Beschichtungszeit von 60 Minuten wird der Spannungsendwert von 250 V erreicht.

Die keramisierte Probeplatte wird gespült und getrocknet. Die Schichtdicke der Keramiksicht beträgt 100 µm. Die Härte der Keramiksicht wurde mit 750 (HV 0.015) bestimmt.

Beispiel 2

Ein Druckgußgehäuse aus GD- AlSi12 mit einer Oberfläche von 1 dm^2 wird in einer Beize, die jeweils zur Hälfte aus 40%iger HF und 65%iger HNO_3 besteht, 1 Minute bei Raumtemperatur behandelt und anschließend mit destilliertem Wasser gespült.

Das so gebeizte Druckgußgehäuse wird in dem wäßrig/organischen chloridfreien Elektrolytbad aus Beispiel 1 bei einer Stromdichte von 8 A/dm^2 und einer Elektrolyttemperatur von $10^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ plasmachemisch-anodisch oxidiert. Nach einer Beschichtungszeit von 30 Minuten wird ein Spannungsendwert von 216 Volt registriert.

Das keramisierte Druckgußgehäuse wird gespült und getrocknet.

Die Schichtdicke der Keramikschicht beträgt $40 \text{ }\mu\text{m}$.

Beispiel 3

Eine Probeplatte aus einer Magnesiumlegierung des Typs AZ 91 mit einer Oberfläche von 1 dm^2 wird 1 Minute in einer 40%igen Flußsäure bei Raumtemperatur gebeizt.

Die so behandelte Probe wird in einem wäßrig/organischen chloridfreien Elektrolytbad nach Beispiel 1 bei einer Stromdichte von 4 A/dm^2 und einer Elektrolyttemperatur von $12^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ plasmachemisch-anodisch oxidiert.

Nach 17 Minuten wird der Spannungswert von 252 Volt erreicht.

Die Keramikschicht hat eine Schichtdicke von $50 \text{ }\mu\text{m}$.

Beispiel 4

Ein Stab aus Reintitan (Länge: 30 mm, Durchmesser: 5 mm) wird in einer Beize wie in Beispiel 2 gebeizt und anschließend mit destilliertem Wasser gespült.

Die so behandelte Probe wird in einem wäßrigen chloridfreien Elektrolytbad der Zusammensetzung:

a) Kationen	0,2 mol/l Calciumionen
b) Anionen	0,4 mol/l Phosphat

bei einer Stromdichte von 18 A/dm^2 und einer Elektrolyttemperatur von $10^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ plasmachemisch-anodisch oxidiert.

Nach einer Beschichtungszeit von 10 Minuten wird der Spannungsendwert von 210 Volt erreicht.

Der keramisierte Stab wird mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet.

Die Schichtdicke beträgt $40 \text{ }\mu\text{m}$.

Beispiel 5

Ein Zahnrad aus AlMgSi1 mit einer Oberfläche von 6 dm^2 wird entfettet und mit destilliertem Wasser gespült. Als wäßrig/organisches chloridfreies Elektrolytbad wird ein in 100-facher mit Wasser verdünntes Elektrolytbad aus Beispiel 1 eingesetzt, daß zusätzlich je 0,1 mol/l Natriumaluminat und Natriumsilikat enthält.

Das Zahnrad wird bei einer Stromdichte von 10 A/dm^2 plasmachemisch-anodisch oxidiert. Nach einer Beschichtungszeit von 120 Minuten wird ein Spannungsendwert von 800 Volt erreicht.

Das keramisierte Zahnrad wird gespült und getrocknet. Die Schichtdicke der Oxidkeramikschicht beträgt $130 \text{ }\mu\text{m}$. Die Härte der Keramikschicht wurde mit 1900 HV (0,1) bestimmt. Die Standzeit des so beschichteten Zahnrades erhöht sich auf das Vierfache im Vergleich mit dem konventionell eloxierten

Zahnrad gleicher Abmessung.

Beispiel 6

Eine Ultraschallsonotrode aus AlZnMgCu1,5 mit einer Oberfläche von $6,4 \text{ dm}^2$ wird entfettet und anschließend mit destilliertem Wasser gespült.

Die so behandelte Ultraschallsonotrode wird in einem wäßrig/organischen chloridfreien Elektrolytbad, wie im Beispiel 1 beschrieben, bei einer Stromdichte von $3,5 \text{ A/dm}^2$ und einer Elektrolyttemperatur von 15°C plasmachemisch-anodisch oxidiert. Nach einer Beschichtungszeit von 25 Minuten wird der Span-

nungswert von 250 Volt erreicht.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Erzeugung von Oxidkeramiksichten auf Al, Mg, Ti, Ta, Zr, Nb, Hf, Sb, W, Mo, V, Bi oder deren Legierungen durch plasmachemische anodische Oxidation, dadurch gekennzeichnet, daß in einem chloridfreien Elektrolytbad mit einem pH-Wert von 2 bis 8 bei konstanter Badtemperatur von -30 bis +15 °C eine Stromdichte von mindestens 1 A/dm² konstant gehalten wird bis sich die Spannung auf einen Endwert einstellt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Badtemperatur -10 bis +15 °C beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Badtemperatur in den Grenzen ± 2 °C konstant gehalten wird.
- 15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad weniger als 5 x 10⁻³ mol/l Chloridionen enthält.
- 20 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrolytbad Phosphat-, Borat- und Fluoridionen bis insgesamt 2 mol/l enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrolytbad einen Stabilisator aus der Gruppe von Harnstoff, Hexamethyldiamin und Hexamethyltetramin, Glykol und Glycerin bis 1,5 mol/l enthält.
- 25 7. Verfahren zur Erzeugung von besonders verschleißfesten Oxidkeramiksichten auf Aluminium oder deren Legierungen durch plasmachemische anodische Oxidation bei einer Stromdichte von mindestens 5 A/dm², die konstant gehalten wird bis sich die Spannung auf einen Endwert einstellt, unter Verwendung des Elektrolyten nach einem der Ansprüche 1 bis 6 nach Verdünnung auf eine Konzentration von 0,01 bis 0,1 mol/l und Anheben des pH-Wertes auf 10 bis 12, vorzugsweise 11.
- 30 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Spannung Frequenzen bis 500 Hz hat.
- 35 9. Gegenstand aus Aluminium, Magnesium, Titanium oder deren Legierungen mit einer plasmachemisch erzeugten Oxidkeramiksicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidkeramiksicht eine Dicke von 40 bis 150 µm, vorzugsweise 50 bis 120 µm hat.
- 40 10. Gegenstand aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die plasmachemisch erzeugte Oxidkeramiksicht aus Korund besteht.

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 12 0006

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	FR-A-2 169 259 (MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.) 7. September 1973 -----	
		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) C25D11/02
		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenart DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 26 FEBRUAR 1993	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP N.
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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		