

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 545 230 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den
Einspruch:

12.03.2003 Patentblatt 2003/11

(51) Int Cl.7: **C25D 11/02**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:

28.06.1995 Patentblatt 1995/26

(21) Anmeldenummer: **92120006.9**

(22) Anmeldetag: **25.11.1992**

(54) **Verfahren zur Erzeugung von ggf. modifizierten Oxidkeramiksichten auf
sperrschichtbildenden Metallen.**

Process for preparing modified oxide ceramic coatings on barrier-layer metals.

Procédé de préparation d'une couche d'oxyde céramique modifiée sur des métaux formant couche
barrière.

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

(30) Priorität: **27.11.1991 DE 4139006**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.06.1993 Patentblatt 1993/23

(73) Patentinhaber: **Electro Chemical Engineering
GmbH
Zug (CH)**

(72) Erfinder:

- **Kurze, Peter, Prof. Dr.
W-5160 Düren (DE)**
- **Kletke, Hans-Jürgen
W-5160 Düren (DE)**
- **Banerjee, Dora
W-5014 Kerpen (DE)**

(74) Vertreter: **Gesthuysen, von Rohr & Eggert
Patentanwälte
Postfach 10 13 54
45013 Essen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
CH-A- 565 871 DD-A- 289 065
FR-A- 2 169 259

- **WIRTZ et al: Materials and Manufacturing
Processes, 6(1), 87-115 (1991)**
- **Güntherschulze et al: Z.f: Physik, 197 (1937)
347-353**
- **Gruss et al: Electrotechnical Technology, no.
9-10 (1963), 283-287**
- **Gruss et al: J. Electrochem. Soc. 120, no. 3.
(1973) 337-340.**

EP 0 545 230 B2

Beschreibung

[0001] 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.

[0002] 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).

[0003] 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).

[0004] 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 (CERA-MIC COATINGS BY ANODIC SPARK DEPOSITION G.P. Wirtz et al, MATERIALS & MANUFACTURING PROCESSES 6 (1), 87-115 (1991), insbesondere Figur 12).

[0005] In der DE-A-2 203 445 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.

[0006] 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.

[0007] 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.

[0008] 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 Biegezugfestigkeit aufweisen.

[0009] 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 $\pm 2^\circ \text{C}$ konstant gehalten.
5. Die Stromdichte von mindestens 1 A/dm² wird konstant gehalten bis sich die Spannung auf einen Endwert einstellt.

[0010] Unter Aluminium und dessen Legierungen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Reinstaluminium und u.a. die Legierungen AlMn; AlMnCu; AlMgI; AlMgI,5; E-AlMgSi; AlMgSi0,5; AlZnMgCu0,5; AlZnMgCu1,5; G-AlSi12; G-AlSi5Mg; G-AlSi8Cu3; G-AlCu4Ti; G-AlCu4TiMg verstanden.

[0011] Für die Zwecke der Erfindung eignen sich ferner außer Reinstmagnesium 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.

[0012] Des weiteren lassen sich Reintitan oder auch Titanlegierungen wie TiAl6V4; TiAl5Fe2,5 u.a. einsetzen.

[0013] 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.

[0014] 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.

[0015] 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.

[0016] Darüber hinaus enthält das Elektrolytbad Harnstoff, Hexamethyldiamin, Hexamethylentetramin, Glykol oder Glycerin in einer Menge bis insgesamt 1,5 mol/l als Stabilisator.

[0017] 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 gemäß Anspruch 7 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.

[0018] 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.

[0019] 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.

[0020] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

Beispiel 1

[0021] Eine Probeplatte aus AlMgSi1 mit einer Oberfläche von 2 dm² wird entfettet und anschließend mit destilliertem Wasser gespült.

[0022] 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.

[0023] 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

[0024] Ein Druckgußgehäuse aus GD-ALSi12 mit einer Oberfläche von 1 dm² wird in einer Beize, die jeweils zur Hälfte aus 40%iger HF und 65%iger HNO₃ besteht, 1 Minute bei Raumtemperatur behandelt und anschließend mit destilliertem Wasser gespült.

[0025] Das so gebeizte Druckgußgehäuse wird in dem wäßrig/organischen chloridfreien Elektrolytbad aus Beispiel 1 bei einer Stromdichte von 8 A/dm² und einer Elektrolyttemperatur von 10°C ± 2°C plasmachemisch-anodisch oxidiert.

Nach einer Beschichtungszeit von 30 Minuten wird ein Spannungsendwert von 216 Volt registriert.

[0026] Das keramisierte Druckgußgehäuse wird gespült und getrocknet.

[0027] Die Schichtdicke der Keramikschicht beträgt 40 µm.

Beispiel 3

[0028] Eine Probeplatte aus einer Magnesiumlegierung des Typs AZ 91 mit einer Oberfläche von 1 dm² wird 1 Minute in einer 40%igen Flußsäure bei Raumtemperatur gebeizt.

[0029] Die so behandelte Probe wird in einem wäßrig/organischen chloridfreien Elektrolytbad nach Beispiel 1 bei einer Stromdichte von 4 A/dm² und einer Elektrolyttemperatur von 12°C ± 2°C plasmachemisch-anodisch oxidiert.

[0030] Nach 17 Minuten wird der Spannungswert von 252 Volt erreicht.

[0031] Die Keramikschicht hat eine Schichtdicke von 50 µm.

Beispiel 4

[0032] 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.

[0033] 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/dm² und einer Elektrolyttemperatur von 10°C ± 2°C plasmachemisch-anodisch oxidiert.

[0034] 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 µm.

Beispiel 5

[0035] Ein Zahnrad aus AlMgSi1 mit einer Oberfläche von 6 dm² 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/dm² 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 µm. 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

[0036] Eine Ultraschallsonotrode aus AlZnMgCu1,5 mit einer Oberfläche von 6,4 dm² wird entfettet und anschließend mit destilliertem Wasser gespült.

[0037] Die so behandelte Ultraschallsonotrode wird in einem wäßrig/organischen chloridfreien Elektrolytbad, wie im Beispiel 1 beschrieben, bei einer Stromdichte von 3,5 A/dm² und einer Elektrolyttemperatur von 15°C plasmachemisch-anodisch oxidiert. Nach einer Beschichtungszeit von 25 Minuten wird der Spannungswert von 250 V erreicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Oxidkeramikschichten 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.

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.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Bad weniger als 5×10^{-3} mol/l Chloridionen enthält.
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, Hexamethylendiamin und Hexamethylentetramin, Glykol und Glycerin bis 1,5 mol/l enthält.
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 eines Elektrolytbades, das weniger als 5×10^{-3} mol/l Chloridionen und Phosphat-, Borat- und Fluoridionen bis insgesamt 2 mol/l enthält, nach Verdünnung auf eine Konzentration von 0,01 bis 0,1 mol/l und Anheben des pH-Wertes auf 10 bis 12, vorzugsweise 11.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Spannung Frequenzen bis 500 Hz hat.
9. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Elektrolytbad einen Stabilisator aus der Gruppe von Harnstoff, Hexamethylendiamin und Hexamethylentetramin, Glykol und Glycerin bis 1,5 mol/l enthält.

Claims

1. Process for producing oxide ceramic layers on Al, Mg, Ti, Ta, Zr, Hf, Sb, W, Mo, V, Bi or other alloys by plasmachemical anodic oxidation, **characterized in that** a current density of at least 1 A/dm² is kept constant, at a constant bath temperature of from -30 to +15 °C, in a chloride-free electrolyte-bath having a pH-value of 2 to 8, until a voltage has been set to a final value.
2. Process in accordance with claim 1, **characterized in that** said bath-temperature is from -10 to +15 °C.
3. Process in accordance with claim 1 or 2, **characterized in that** said bath-temperature is kept constant within limits of ± 2 °C.
4. Process in accordance with any one of claims 1 to 3, **characterized in that** said electrolyte-bath contains less than 5×10^{-3} moles/l chloride ions.
5. Process in accordance with any one of claims 1 to 4, **characterized in that** said electrolyte-bath contains phosphate, borate and fluoride ions up to a total concentration of 2 moles/l.
6. Process in accordance with any one of claims 1 to 5, **characterized in that** said electrolyte-bath contains a stabilizer selected from the group consisting of urea, hexamethylene-diamine and hexamethylene-tetramine, glycol and glycerin at a concentration of up to 1.5 moles/l.
7. Process for producing particularly wear-resistant oxide-ceramic layers on aluminum or its alloys by plasmachemical anodic oxidation at a current density of at least 5 A/dm², which is kept constant until a voltage has been set to a final value, with the use of an electrolyte-bath containing less than 5×10^{-3} moles/l of chloride ions and phosphate, borate and fluoride ions up to a total concentration of 2 moles/l after thinning said electrolyte-bath to a concentration of 0.01 to 0.1 moles/l and raising the pH-value to 10 to 12, preferably 11.
8. Process in accordance with any one of claims 1 to 7, **characterized in that** said voltage has frequencies of up to 500 Hz.
9. Process in accordance with claim 7, **characterized in that** said electrolyte-bath contains a stabilizer selected from the group consisting of urea, hexamethylene-diamine and hexamethylene-tetramine, glycol and glycerin at a concentration of up to 1.5 moles/l.

Revendications

1. Procédé de production de couches céramiques d'oxydes sur Al, Mg, Ti, Ta, Zr, Nb, Hf, Sb, W, Mo, V, Bi ou leurs alliages par oxydation anodique plasmachimique, **caractérisé en ce qu'une** densité de courant au moins égale à 1 A/dm² est maintenue constante dans un bain électrolytique dépourvu de chlorure et ayant une valeur de pH de 2 à 8 à une température constante du bain de -30 à +15 °C, jusqu'à ce que la tension s'établisse à une valeur finale.
2. Procédé suivant la revendication 1, **caractérisé en ce que** la température du bain électrolytique s'élève à une valeur de -10 à +15 °C.
3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la température du bain électrolytique est maintenue constante dans les limites de $\pm 2^\circ\text{C}$.
4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le bain électrolytique contient moins de 5×10^{-3} mole/l d'ions chlorure.
5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le bain électrolytique contient des ions phosphate, borate et fluorure jusqu'à un total de 2 moles/l.
6. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le bain électrolytique contient jusqu'à 1,5 mole/l d'un agent stabilisant du groupe de l'urée, de l'hexaméthylènediamine et de l'hexaméthylènetétramine, du glycol et du glycérol.
7. Procédé de production de couches céramiques d'oxydes particulièrement résistantes à l'usure sur de l'aluminium ou ses alliages par oxydation anodique plasmachimique à une densité de courant d'au moins 5 A/dm² qui est maintenue constante jusqu'à ce que la tension s'établisse à une valeur finale, avec utilisation d'un bain électrolytique contenant moins de 5×10^{-3} mole/l d'ions chlorure et des ions phosphate, borate et fluorure jusqu'à un total de 2 moles/l après dilution à une concentration de 0,01 à 0,1 mole/l et élévation de la valeur du pH à 10 - 12, de préférence à 11.
8. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la tension a des fréquences allant jusqu'à 500 Hz.
9. Procédé suivant la revendication 7, **caractérisé en ce que** le bain électrolytique contient jusqu'à 1,5 mole/l d'un agent stabilisant du groupe de l'urée, de l'hexaméthylènediamine et de l'hexaméthylènetétramine, du glycol et du glycérol.