



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
02.02.2011 Patentblatt 2011/05

(51) Int Cl.:
C25D 3/66 (2006.01) C25D 15/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10170258.7**

(22) Anmeldetag: **21.07.2010**

(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 SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME RS

(30) Priorität: **30.07.2009 DE 102009035660**

(71) Anmelder: **EWALD DÖRKEN AG**
58313 Herdecke (DE)

(72) Erfinder: **Reusmann, Gerhard**
45259, Essen (DE)

(74) Vertreter: **Wenzel & Kalkoff**
Patentanwälte
Martin-Schmeisser-Weg 3a-3b
44227 Dortmund (DE)

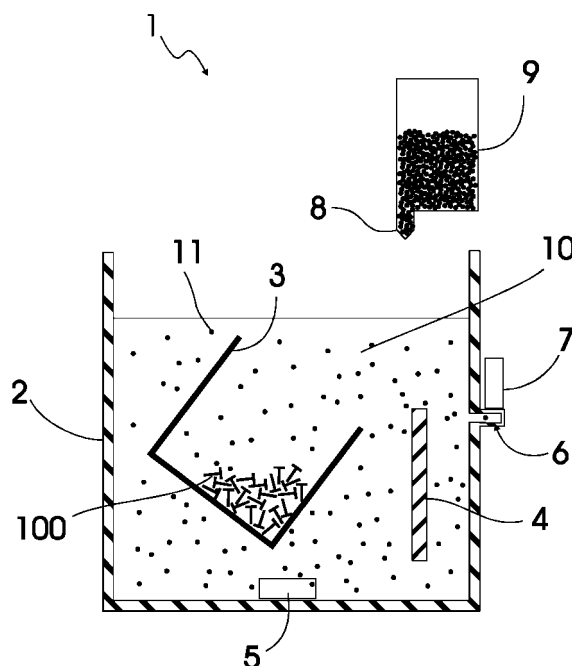
(54) **Verfahren zur elektrochemischen Beschichtung eines Werkstücks**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Beschichtung eines Werkstücks durch Abscheiden einer Aluminium enthaltenden Metallschicht aus einer ionischen Flüssigkeit, die Aluminiumionen umfasst, auf der Oberfläche des Werkstücks. Um Maßnahmen vorzuschlagen, die eine Verbesserung der Oberflächeneigenschaften eines mit Aluminium beschichteten Werkstücks ermöglichen, ist vorgesehen, dass die ionische Flüssigkeit Partikel enthält und diese Partikel in die Metallschicht eingelagert werden.

Als Partikel werden verwendet solche,

- die eine Mohs-Härte von wenigstens 5 aufweisen und die ausgewählt sind aus Kieselsäure-, Aluminiumoxid-, Titanoxidpartikeln, insbesondere vom Rutil- oder Anatasyt, Siliziumoxid-, Zirkoniumoxid-, Wolframcarbid-, Chromcarbid-, Borcarbid-, Siliziumnitrid-, Siliziumkarbid- und Diamantpartikeln sowie Mikroglashohlkugeln oder einer Mischung hieraus und/oder
- Partikel, die Schmiermittel umfassen und/oder
- Partikel, die Graphen und/oder Fullerene umfassen.

Fig. 1



Beschreibung

Beschreibung

Verfahren zur elektrochemischen Beschichtung eines Werkstücks

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Beschichtung eines Werkstücks.

[0002] Elektrochemische Verfahren stellen eine der wichtigsten Möglichkeiten dar, Werkstücke mit metallischen Beschichtungen zu versehen. Hierbei wird das Werkstück in eine Beschichtungsflüssigkeit eingebracht, die Metallionen enthält. Die Flüssigkeit kann eine Schmelze eines Salzes des entsprechenden Metalls sein, häufig besteht sie allerdings aus einem geeigneten Lösemittel, in dem Ionen gelöst sind.

[0003] Die Beschichtungsflüssigkeit ist während des Beschichtens in einem Beschichtungsbehälter aufgenommen. Des Weiteren tauchen innerhalb des Behälters eine Elektrode zur Kontaktierung des Werkstücks sowie eine Gegenelektrode in die Beschichtungsflüssigkeit. Zum Beschichten wird eine Spannung zwischen Werkstück und Gegenelektrode gelegt. Die in der Beschichtungsflüssigkeit befindlichen Metallionen werden an der Oberfläche des Werkstücks elektrolytisch entladen, wodurch eine Metallschicht auf der Oberfläche abgeschieden wird. Hierbei bildet das Werkstück eine Kathode, an der die Metall-Kationen reduziert werden.

[0004] Für zahlreiche Anwendungen ist eine Beschichtung mit Aluminium besonders vorteilhaft. Dies zum einen, weil eine Aluminiumoberfläche ein attraktives Aussehen besitzt, zum anderen weil Aluminium stabile Oxidschichten ausbildet, so dass eine Aluminiumbeschichtung ein darunter liegendes Metall vor Oxidation und Korrosion schützen kann.

[0005] Aufgrund seines niedrigen Normalpotentials von -1,66 V ist die Abscheidung von Aluminium aus wässriger Lösung nicht möglich, da stattdessen der im Wasser enthaltene Wasserstoff reduziert wird. Die Suche nach alternativen Lösemitteln, die eine Abscheidung von Aluminium ermögliche, führte zu den sogenannten ionischen Flüssigkeiten. Dies sind Salze, deren Schmelzpunkt unter 100°C, teilweise auch unter Raumtemperatur, liegt. Typische ionische Flüssigkeiten, die für elektrochemische Beschichtungsverfahren mit Aluminium in Frage kommen, sind Kombinationen bestimmter organischer Kationen mit Halogenidionen, beispielsweise 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid. In einer solchen Flüssigkeit lässt sich beispielsweise Aluminiumchlorid bei Raumtemperatur lösen. Die Lösung kann zur elektrochemischen Abscheidung von Aluminium benutzt werden.

[0006] Mit der dargestellten Methode ist es möglich, metallische Werkstücke, wie z.B. Stahlschrauben, mit einer Aluminiumbeschichtung zu versehen. Allerdings sind hierbei die Oberflächeneigenschaften des Werkstücks durch diejenigen der Aluminiumschicht bestimmt, was für bestimmte Anwendungen nachteilig ist. So ist Alumi-

nium mit einer Mohs-Härte von 2,75 eines der weichsten Metalle und somit gegenüber mechanischer Beschädigung anfällig. Auch die sich an Luft ausbildende, dünne Aluminiumoxidschicht bietet bei stärkeren Belastungen keinen ausreichenden Schutz. Daneben ist es z.B. für Teile wie Schrauben, Muttern, Scharniere etc. oft erwünscht, eine definierte Reibungszahl zu gewährleisten, die nach Bedarf eingestellt werden kann. Dies ist mit einer Aluminiumbeschichtung nicht möglich.

[0007] Es ist möglich, auf die Aluminiumschicht wiederum eine Beschichtung auf Basis eines organischen oder anorganischen Bindemittels aufzutragen, entweder als pulverförmiger oder flüssiger Lack. Eine solche Beschichtung kann ihrerseits wiederum die Aluminiumschicht schützen. Darüber hinaus kann man durch Schmiermittel wie Polytetrafluorethylen, die dem Lack zugegeben werden, die tribologischen Eigenschaften der Oberfläche einstellen.

[0008] Nachteilig ist hierbei zum einen, dass der Beschichtungsprozess durch das Auftragen des Lackes aufwändiger und teurer wird. Auch steht die zusätzliche Schicht dem generellen Bestreben, möglichst dünne Beschichtungen zu erzeugen, entgegen. Zudem ist die Haftung der Lackschicht auf der Aluminiumschicht mitunter nicht so gut wie die der Aluminiumschicht auf dem Substrat, was wiederum der langfristigen Beständigkeit der Beschichtung abträglich ist.

[0009] Die DE 10 2008 031 003 offenbart das Erzeugen einer CNT-reichen Beschichtung auf Werkstücken. Die WO 2009/016189 befasst sich mit dem Erzeugen besonders dicker Schichten, die aus ionischen Flüssigkeiten auf Werkstückoberflächen abgeschieden werden. Die Stärke der Schicht soll Schutz gegen Beanspruchung bieten.

[0010] Die Aufgabe der Erfindung besteht daher darin, Maßnahmen vorzuschlagen, die eine Verbesserung der Oberflächeneigenschaften eines mit Aluminium beschichteten Werkstücks ermöglichen.

[0011] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren nach Anspruch 1, eine Beschichtung für ein Werkstück nach Anspruch 15, ein Werkstück nach Anspruch 16, eine ionische Flüssigkeit nach Anspruch 17 sowie ein Verfahren nach Anspruch 18 oder 19.

[0012] Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur elektrochemischen Beschichtung eines Werkstücks wird eine Aluminium enthaltende Schicht aus einer ionischen Flüssigkeit, die Aluminiumionen umfasst, auf der Oberfläche des Werkstücks abgeschieden. Ein Beispiel für eine solche ionische Flüssigkeit ist die bereits oben erwähnte Lösung von Aluminiumchlorid in 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (EMIMCl). Daneben können aber alle ionischen Flüssigkeiten eingesetzt werden, die aus dem Stand der Technik für die Abscheidung von Aluminium bekannt sind.

[0013] Zu den verfügbaren bzw. geeigneten ionischen Flüssigkeiten zählen unter anderem Salze des 3-Methylimidazoliums mit einer der folgenden Seitenketten

[0014] 1-Methyl (MMIM); 1-Ethyl (EMIM), 1-Propyl

(PMIM), 1-Butyl (BMIM), 1-Hexyl (HMIM), 1-Octyl (OMIM), 1-Benzyl (ZMIM), 1-Cyanomethyl (MCNMIM), 1-(2-Hydroxyethyl) (EOHMIM), insbesondere mit folgenden Anionen:

$[(C_2F_5)_3PF_3]^-$, Kurzname FAP (z.B. als HMIM FAP, EOHMIM FAP); $[N(SO_2CF_3)_2]^-$, Kurzname NTF (z.B. als EMIM NTF, BMIM NTF, HMIM NTF, EOHMIM NTF, MCNMIM NTF); $[CF_3SO_3]^-$, Kurzname OTF (z.B. als EMIM OTF, BMIM OTF); $[B(CN)_4]^-$, Kurzname TCB (z.B. als EMIM TCB); $[N(CN)_2]^-$, Kurzname DCN (z.B. als EMIM DCN, BMIM DCN); $[C(CN)_3]^-$, Kurzname TCC (z.B. als BMIM TCC); $[SCN]^-$, Kurzname SCN (z.B. als EMIM SCN); $[HSO_4]^-$, Kurzname HSO₄ (z.B. als EMIM HSO₄, BMIM HSO₄); $[CH_3SO_4]^-$, Kurzname MSU (z.B. als MMIM MSU, EMIM MSU, BMIM MSU); $[C_2H_5SO_4]^-$, Kurzname ESU (z.B. als EMIM ESU); $[C_4H_9SO_4]^-$, Kurzname BSU (z.B. als EMIM BSU); $[C_6H_{13}SO_4]^-$, Kurzname HSU (z.B. als EMIM HSU); $[C_8H_{17}SO_4]^-$, Kurzname OSU (z.B. als EMIM OSU, BMIM OSU); $[C_5H_{11}O_2SO_4]^-$, Kurzname MEESU (z.B. als EMIM MEESU); $[B(C_2O_4)_2]^-$, Kurzname BOB (z.B. als EMIM BOB); $[(CH_3)_2PO_4]^-$, Kurzname DMP (z.B. als MMIM DMP); $[(C_2H_5)_2PO_4]^-$, Kurzname DEP (z.B. als EMIM DEP); $[CH_3SO_3]^-$, Kurzname MSO (z.B. als EMIM MSO, BMIM MSO); $[CF_3COO]^-$, Kurzname ATF (z.B. als EMIM ATF, BMIM ATF); $[CH_3C_6H_4SO_3]^-$, Kurzname TOS (z.B. als EMIM TOS); $[BF_4]^-$, Kurzname BF4 (z.B. als EMIM BF4, BMIM BF4, HMIM BF4, OMIM BF4); $[PF_6]^-$, Kurzname PF6 (z.B. als BMIM PF6, HMIM PF6); *Cl*⁻, Kurzname Cl (z.B. als EMIM Cl, BMIM Cl, HMIM Cl, OMIM Cl, ZMIM Cl); *Br*⁻, Kurzname Br (z.B. als EMIM Br, BMIM Br, OMIM Br); *I*⁻, Kurzname I (z.B. als PMIM I, BMIM I); $[C_4F_9SO_3]^-$, Kurzname NON.

[0015] Weiter kommen Salze des 2, 3 Dimethylimidazoliums mit einer der folgenden Seitenketten in Frage:

1-Methyl (MMMIM); 1-Ethyl (EMMIM), 1-Propyl (PM-MIM), 1-Butyl (BMMIM), 1-Hexyl (HMMIM), insbesondere mit folgenden Anionen:

$[(C_2F_5)_3PF_3]^-$, Kurzname FAP; $[N(SO_2CF_3)_2]^-$, Kurzname NTF (z.B. als PMMIM NTF); $[CF_3SO_3]^-$, Kurzname OTF (z.B. als BM-MIM OTF); $[B(CN)_4]^-$, Kurzname TCB; $[N(CN)_2]^-$, Kurzname DCN; $[C(CN)_3]^-$, Kurzname TCC; $[SCN]^-$, Kurzname SCN; $[HSO_4]^-$, Kurzname HSO₄; $[CH_3SO_4]^-$, Kurzname MSU; $[C_2H_5SO_4]^-$, Kurzname ESU; $[C_4H_9SO_4]^-$, Kurzname BSU; $[C_6H_{13}SO_4]^-$, Kurzname HSU; $[C_8H_{17}SO_4]^-$, Kurzname OSU; $[C_5H_{11}O_2SO_4]^-$, Kurzname MEESU; $[B(C_2O_4)_2]^-$, Kurzname BOB; $[(CH_3)_2PO_4]^-$, Kurzname DMP; $[(C_2H_5)_2PO_4]^-$,

Kurzname DEP; $[CH_3SO_3]^-$, Kurzname MSO; $[CF_3COO]^-$, Kurzname ATF; $[CH_3C_6H_4SO_3]^-$, Kurzname TOS; $[BF_4]^-$, Kurzname BF4 (z.B. als BMMIM BF4); $[PF_6]^-$, Kurzname PF6 (z.B. als BMMIM PF6); *Cl*⁻, Kurzname Cl (z.B. als EMMIM Cl, BMMIM Cl, HMMIM Cl); *Br*⁻, Kurzname Br; *I*⁻, Kurzname I (z.B. als MMMIM I, BMMIM I); $[C_4F_9SO_3]^-$, Kurzname NON.

[0016] Auch die Salze des 1,3 Dimethylimidazoliums (MMIM) kommen in Betracht, insbesondere mit folgenden Anionen:

$[CH_3SO_4]^-$, Kurzname MSU, z.B. als (MMIM DMP); $[(CH_3)_2PO_4]^-$, Kurzname DMP, z.B. als (MMIM MSU).

[0017] Dann kommen die Salze des 3-Methyl-Octylimidazoliums (OMIM), insbesondere als Chlorid (OMIM Cl) oder als Tetrafluorborat (OMIM BF4), aber auch die Jod-Salze des 3-Methyl-1-Propylimidazoliums (PMIM J) oder des 1, 2, 3 Trimethylimidazoliums (MMIM J) in Betracht.

[0018] Weiter kommen Salze des Pyridiniums mit einer der folgenden Seitenketten in Frage:

N-Butyl (BPYR), N-Ethyl-3-methyl (E3MPYR), N-Butyl-3-methyl (B3MPYR), N-Butyl-4-methyl (B4MPYR), N-(3-Hydroxypropyl) (POHPYR), N-hexyl-4-(dimethylammino) (HDMAP), N-Ethyl-3-hydroxymethyl (EHMP), N-Hexyl (HPYR), insbesondere mit folgenden Anionen:

$[(C_2F_5)_3PF_3]^-$, Kurzname FAP (z.B. als POHPYR FAP); $[N(SO_2CF_3)_2]^-$, Kurzname NTF (z.B. als POHPYR NTF, HPYR NTF, HDMAP NTF); $[CF_3SO_3]^-$, Kurzname OTF (z.B. als B3MPYR OTF); $[B(CN)_4]^-$, Kurzname TCB; $[N(CN)_2]^-$, Kurzname DCN (z.B. als B3MPYR DCN); $[C(CN)_3]^-$, Kurzname TCC; $[SCN]^-$, Kurzname SCN; $[HSO_4]^-$, Kurzname HSO₄; $[CH_3SO_4]^-$, Kurzname MSU (z.B. als B3MPYR MSU); $[C_2H_5SO_4]^-$, Kurzname ESU (z.B. als E3MPYR ESU, EHMP ESU); $[C_4H_9SO_4]^-$, Kurzname BSU; $[C_6H_{13}SO_4]^-$, Kurzname HSU; $[C_8H_{17}SO_4]^-$, Kurzname OSU; $[C_5H_{11}O_2SO_4]^-$, Kurzname MEESU; $[B(C_2O_4)_2]^-$, Kurzname BOB; $[(CH_3)_2PO_4]^-$, Kurzname DMP; $[(C_2H_5)_2PO_4]^-$, Kurzname DEP; $[CH_3SO_3]^-$, Kurzname MSO; $[CF_3COO]^-$, Kurzname ATF; $[CH_3C_6H_4SO_3]^-$, Kurzname TOS; $[BF_4]^-$, Kurzname BF4 (z.B. als B3MPYR BF4, B4MPYR BF4); $[PF_6]^-$, Kurzname PF6 (z.B. als B3MPYR PF6); *Cl*⁻, Kurzname Cl (z.B. als BPYR Cl, B3MPYR Cl); *Br*⁻, Kurzname Br (z.B. als B3MPYR Br); *I*⁻, Kurzname I; $[C_4F_9SO_3]^-$, Kurz-

name NON (z.B. als B3MPYR NON, E3MPYR NON).

[0019] Weiter kommen Salze des N-Methylpyrrolidiniums mit einer der folgenden Seitenketten in Frage:

N-Methyl (MMPL), N-Butyl (BMPL), N-Methyl-1-Octyl (OMPL), N-Hexyl (HMPL), N-(6-aminoheptyl) (HNH2MPL), N-(2-Methoxyethyl) (MOEMPL), insbesondere mit folgenden Anionen:

$[(C_2F_5)_3PF_3]^-$, Kurzname FAP (z.B. als BMPL FAP, MOEMPL FAP); $[N(SO_2CF_3)_2]^-$, Kurzname NTF (z.B. als BMPL NTF, HMPL NTF, MOEMPL NTF, HNH2MPL NTF); $[CF_3SO_3]^-$, Kurzname OTF (z.B. als BMPL OTF); $[B(CM)_4]^-$, Kurzname TCB (z.B. als BMPL TCB); $[N(CM)_2]^-$, Kurzname DCN (z.B. als BMPL DCN); $[C(CM)_3]^-$, Kurzname TCC; $[SCN]^-$, Kurzname SCN; $[HSO_4]^-$, Kurzname HSO4; $[CH_3SO_4]^-$, Kurzname MSU (z.B. als B3MPYR MSU); $[C_2H_5SO_4]^-$, Kurzname ESU (z.B. als E3MPYR ESU, EHMP ESU); $[C_4H_9SO_4]^-$, Kurzname BSU; $[C_6H_{13}SO_4]^-$, Kurzname HSU; $[C_8H_{17}SO_4]^-$, Kurzname OSU; $[C_5H_{11}O_2SO_4]^-$, Kurzname MEESU; $[B(C_2O_4)_2]^-$, Kurzname BOB (z.B. als BMPL BOB); $[(CH_3)_2PO_4]^-$, Kurzname DMP; $[(C_2H_5)_2PO_4]^-$, Kurzname DEP; $[CH_3SO_3]^-$, Kurzname MSO; $[CF_3COO]^-$, Kurzname ATF (z.B. als BMPL ATF); $[CH_3C_6H_4SO_3]^-$, Kurzname TOS; $[BF_4]^-$, Kurzname BF4; $[PF_6]^-$, Kurzname PF6; *Cl*, Kurzname Cl (z.B. als BMPL Cl, OMPL Cl); *Br*, Kurzname Br (z.B. als BMPL Br); *I*, Kurzname I (z.B. als MMPL I); $[C_4F_9SO_3]^-$, Kurzname NON.

[0020] Weiter kommen Salze des Ammoniums N (R, R', R'', R''') mit einer der folgenden Seitenketten in Frage:

Tetramethyl (NM4), Tetrabutyl (NB4), Methyltrioctyl (N(o3)M), Ethyl-dimethyl-propyl (NEMMP), N-Ethyl-N,N-dimethyl-2-methoxyethyl (MOEDEA), (2-Hydroxyethyl) trimethyl (CHOLINE), hydrazinocarbonyl-methyl-trimethyl (GIRT), ethyl-dimethyl-(5-diisopropylamino-3-oxapentyl) (DIAN), ethyl-dimethyl-cyanomethyl (MCNDEA), insbesondere mit folgenden Anionen:

$[(C_2F_5)_3PF_3]^-$, Kurzname FAP (z.B. als NM4 FAP, MOEDEA FAP); $[N(SO_2CF_3)_2]^-$, Kurzname NTF (z.B. als NB4 NTF, N(o3)M NTF, NEMMP NTF, MOEDEA NTF, GIRT NTF, DIAN NTF, MCNDEA NTF); $[CF_3SO_3]^-$, Kurzname OTF; $[B(CM)_4]^-$, Kurzname TCB; $[N(CM)_2]^-$, Kurzname DCN; $[C(CM)_3]^-$, Kurzname TCC; $[SCN]^-$, Kurzname SCN; $[HSO_4]^-$, Kurzname

HSO4; $[CH_3SO_4]^-$, Kurzname MSU; $[C_2H_5SO_4]^-$, Kurzname ESU; $[C_4H_9SO_4]^-$, Kurzname BSU; $[C_6H_{13}SO_4]^-$, Kurzname HSU; $[C_8H_{17}SO_4]^-$, Kurzname OSU; $[C_5H_{11}O_2SO_4]^-$, Kurzname MEESU; $[B(C_2O_4)_2]^-$, Kurzname BOB; $[(CH_3)_2PO_4]^-$, Kurzname DMP (z.B. als CHOLINE DMP); $[(C_2H_5)_2PO_4]^-$, Kurzname DEP; $[CH_3SO_3]^-$, Kurzname MSO; $[CF_3COO]^-$, Kurzname ATF (z.B. als N(o3)M ATF); $[CH_3C_6H_4SO_3]^-$, Kurzname TOS; $[BF_4]^-$, Kurzname BF4; $[PF_6]^-$, Kurzname PF6; *Cl*, Kurzname Cl; *Br*, Kurzname Br; *I*, Kurzname I; $[C_4F_9SO_3]^-$, Kurzname NON.

[0021] Es können auch Salze des Guadininiums (GUA), des N-(Methoxyethyl)-N-methyl-morpholiniums (MOEMMO), des 1-(Methoxyethyl)-1-methyl-piperidiniums (MOEMPIP), des Trihexyl(tetradecyl)phosphoniums (P(h3)t) sowie des Triethylsulfoniums (SE3) verwendet werden, insbesondere mit folgenden Anionen:

$[(C_2F_5)_3PF_3]^-$, Kurzname FAP (z.B. als GUA FAP, MOEMMO FAP, MOEMPIP FAP, P(h3)t FAP); $[N(SO_2CF_3)_2]^-$, Kurzname NTF (z.B. als MOEMMO NTF, MOEMPIP NTF, P(h3)t NTF, SE3 NTF); $[CF_3SO_3]^-$, Kurzname OTF; $[B(CM)_4]^-$, Kurzname TCB; $[N(CM)_2]^-$, Kurzname DCN; $[C(CM)_3]^-$, Kurzname TCC; $[SCN]^-$, Kurzname SCN; $[HSO_4]^-$, Kurzname HSO4; $[CH_3SO_4]^-$, Kurzname MSU; $[C_2H_5SO_4]^-$, Kurzname ESU; $[C_4H_9SO_4]^-$, Kurzname BSU; $[C_6H_{13}SO_4]^-$, Kurzname HSU; $[C_8H_{17}SO_4]^-$, Kurzname OSU; $[C_5H_{11}O_2SO_4]^-$, Kurzname MEESU; $[B(C_2O_4)_2]^-$, Kurzname BOB; $[(CH_3)_2PO_4]^-$, Kurzname DMP (z.B. als DMP CHOLINE); $[(C_2H_5)_2PO_4]^-$, Kurzname DEP; $[CH_3SO_3]^-$, Kurzname MSO; $[CF_3COO]^-$, Kurzname ATF (z.B. als ATF N(o3)M); $[CH_3C_6H_4SO_3]^-$, Kurzname TOS; $[BF_4]^-$, Kurzname BF4; $[PF_6]^-$, Kurzname PF6; *Cl*, Kurzname Cl; *Br*, Kurzname Br; *I*, Kurzname I; $[C_4F_9SO_3]^-$, Kurzname NON; $[(C_2F_5)_3PF_3]^-$, Kurzname FAP.

[0022] Hierbei kann jeweils vorgesehen sein, dass eine Aluminiumverbindung gelöst wird, deren Anion mit dem der ionischen Flüssigkeit übereinstimmt. Dies ist jedoch nicht zwingend.

[0023] Als Werkstücke kommen primär Werkstücke mit einer metallischen Oberfläche in Frage, die durch die Aluminium enthaltende Schicht vor Korrosion geschützt wird. Der Begriff metallisch schließt hierbei sämtliche Metalle und Legierungen ein, insbesondere sämtliche Typen von Stählen. Es versteht sich für den Fachmann, dass eine Legierung nach dem Stand der Technik neben

Metallen auch Halbmetalle oder Nichtmetalle, beispielsweise Silizium oder Kohlenstoff, umfassen kann. Es ist auch denkbar, dass es sich um ein Werkstück handelt, dass bereits eine Metallschicht aufweist, also z.B. vorab elektrochemisch beschichtet wurde. Neben metallischen Oberflächen kommen auch nichtmetallische Oberflächen in Frage, sofern diese leitfähig sind. Aus dem Stand der Technik sind z.B. leitfähige Kunststoffe sowie sogenannte organische Halbleiter bekannt, die eine hinreichende Leitfähigkeit aufweisen, um eine elektrochemische Beschichtung zu erlauben.

[0024] Erfindungsgemäß enthält die ionische Flüssigkeit Partikel. Der Begriff Partikel bezeichnet hier, entsprechend der gängigen Auffassung, kleine Festkörper, deren größte Ausdehnung höchstens 1 mm beträgt. Die Partikel können verschiedenste Formen haben, wie z.B. kugelförmig bzw. kugelnähnlich, lamellenförmig, linsenförmig, polyedrisch oder nadelförmig sein. Grundsätzlich kann die Zusammensetzung der Partikel beliebig sein, allerdings sind solche Materialien bevorzugt, die keine Zersetzung in ionischen Flüssigkeiten zeigen, insbesondere nicht in diesen lösbar sind. Bevorzugte Materialien und Größen der Partikel werden weiter unten diskutiert.

[0025] Die erfindungsgemäß verwendete ionische Flüssigkeit kann durch Zugabe von Partikeln zu einer ionischen Flüssigkeit, die Aluminiumionen umfasst, bereitgestellt werden. Alternativ kann eine ionische Flüssigkeit bereitgestellt werden, zu der Partikel hinzugegeben werden, wonach Aluminiumionen in der ionischen Flüssigkeit gelöst werden. Um die ionische Flüssigkeit vor Verunreinigung zu schützen, sollten die Partikel möglichst in reiner Form (also z.B. nicht als Paste o. Ä.) hinzugegeben werden. Bei ionischen Flüssigkeiten, die gegenüber Wasser empfindlich sind, sollten die Partikel durch eine Trocknung von anhaftender Luftfeuchtigkeit gereinigt werden. Die Zugabe der Partikel kann vor Ort, unmittelbar vor dem Beschichten erfolgen, oder aber sie erfolgt werkseitig vorab, womit ein gebrauchsfertiges Beschichtungsbad zur Verfügung gestellt werden kann.

[0026] Bevorzugt sind die Partikel in der Flüssigkeit suspendiert, d.h. sie sinken nicht ab, sondern sie schweben in ihr. Die Partikel werden im Rahmen des Abscheidungsprozesses in die Aluminium enthaltende Metallschicht eingelagert.

[0027] Der genaue Mechanismus der Einlagerung kann unterschiedlich sein. So kann ggf. das abgeschiedene Metall als eine Art "Bindemittel" fungieren, durch das zufällig in unmittelbarer Nähe der Oberfläche des Werkstücks befindliche Partikel an diese angebunden werden. Daneben ist es denkbar, dass Partikel auch elektrostatisch durch das bei der Abscheidung herrschende elektrische Feld zur Oberfläche des Werkstücks wandern, wo sie durch das abgeschiedene Metall angebunden werden. Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist allerdings unabhängig vom den der Einlagerung zugrunde liegenden Mechanismen. Jedenfalls bildet die auf dem Werkstück abgeschiedene Metallschicht eine Art Matrix, in die die Partikel eingebunden werden.

Die Einlagerung kann hierbei unvollständig sein, d.h. es können z.B. Partikel aus der Oberfläche der Metallschicht herausragen, die somit nur zum Teil eingelagert sind.

[0028] Durch die erfindungsgemäße Einlagerung von Partikeln ist es möglich, die Oberflächeneigenschaften der Metallschicht flexibel zu gestalten. Genauer gesagt, wird durch das Einlagern der Partikel eine Oberflächeneigenschaft der Metallschicht eingestellt. Es ist somit möglich, auf die Oberflächeneigenschaft planmäßig und gezielt einzuwirken. Dies beruht zum einen darauf, dass normalerweise ein Teil der Partikel aus der Oberfläche der Metallschicht herausragt. Zum anderen können auch völlig in die Schicht eingelagerte Partikel Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften haben, insbesondere wenn eine oberflächennahe Einlagerung erfolgt. Auch Partikel, die anfangs dicht unter der Oberfläche der Metallschicht liegen, können bei der Benutzung des Werkstücks durch Abrieb freigelegt werden und somit im Nachhinein die Eigenschaften der Oberfläche beeinflussen. Bevorzugte Möglichkeiten der Oberflächengestaltung werden weiter unten noch erläutert. Die Einlagerung während des Abscheidungsprozesses gewährleistet eine optimale Anbindung der Partikel an die Metallschicht und somit an die Oberfläche des Werkstücks.

[0029] Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit, dass die Oberflächengestaltung durch eine einzige Schicht möglich ist. Hierdurch entfällt ein zusätzlicher Beschichtungsschritt und es ist im Allgemeinen möglich, die Beschichtung dünner zu gestalten als bei herkömmlichen Verfahren, bei denen wenigstens eine weitere Schicht aufgetragen werden muss. Hierdurch werden Zeit, Kosten und Material eingespart. Es ist auch zu beachten, dass eventuelle Probleme der Haftung einer zusätzlichen Schicht auf der Metallschicht vermieden werden.

[0030] Besonders eignet sich das Verfahren zur Einlagerung der unten genannten Hartstoffpartikel. Hierbei wird durch die eingelagerten Partikel eine höhere effektive Härte der Beschichtung eingestellt. Die Aluminiumschicht, die die Matrix für die Partikel bildet, wird wirksam vor Abrasion geschützt. Dies ergibt sich daraus, dass - entweder von Anfang an oder nach Abrieb des darüberliegenden Aluminiums - Hartstoffpartikel aus der Oberfläche der Aluminiumschicht herausragen. Äußere abrasive Einflüsse wirken primär auf die Partikel ein, wodurch die Aluminiumschicht und somit im Weiteren auch das darunterliegende Substrat geschützt ist. Erfindungsgemäß kann auf diese Weise auch für dünne Schichten die Verschleißfestigkeit bzw. die Abriebfestigkeit der Beschichtung weitaus besser gesteigert werden als durch eine Erhöhung der Schichtstärke.

[0031] Solche Partikel weisen typischerweise eine Mohs-Härte von wenigstens 5, bevorzugt wenigstens 7, besonders bevorzugt wenigstens 9 auf. Vorteilhaft sind die Partikel ausgewählt aus Kieselsäure-, Aluminiumoxid-, Titanoxid-, Siliziumoxid-, Zirkoniumoxid-, Wolframcarbid-, Chromcarbid-, Borcarbid-, Siliziumnitrid-, Siliziumcarbid- und Diamantpartikeln sowie Mikroglashohl-

kugeln oder einer Mischung hieraus.

[0032] Vorteilhaft sind Titanoxidpartikel vom Rutil- oder Anatastyp. Diese bilden durch Photokatalyse an Licht Radikale, wie z.B. OH-Radikale aus Wasser, wodurch organische Substanzen zersetzt werden. Ein auf diese Weise beschichtetes Werkstück verfügt somit über eine Selbstreinigungsfähigkeit, die zum Schutz der Oberfläche beiträgt.

[0033] Besonders vorteilhaft ist es auch, wenn Partikel verwendet werden, die Schmiermittel umfassen. Solche Partikel können vollständig aus Schmiermittel bestehen oder auch teilweise, also z.B. einen Aluminiumoxid-Kern umfassen, der mit Schmiermittel beschichtet ist. Es versteht sich, dass der Begriff Schmiermittel hier solche Stoffe bezeichnet, die bei den Temperaturen, die für das Verfahren typisch sind, also z.B. zwischen 0°C und 100°C, fest sind. Der Einsatz von Schmiermittelpartikeln kann zum einen zur Einstellung einer vorgegebenen Reibzahl für Werkstücke wie z.B. Schrauben verwendet werden. Zum anderen können auch Schmiermittel mechanischen Beschädigungen des Werkstücks oder einem erhöhten Abrieb vorbeugen, da hierdurch Reibungskräfte, die oftmals Ursache von Beschädigungen sind, herabgesetzt werden können. Der Einsatz von Schmiermitteln zeigt hier größere Wirkung als eine Steigerung der Schichtstärke der Oberflächenbeschichtung.

[0034] Als Schmiermittel kommen sämtliche aus dem Stand der Technik bekannten Stoffe in Frage, so z. B. Halogenkohlenwasserstoffe, insbesondere Polytetrafluoroethylen (PTFE), Polyvinylidenfluorid (PVDF), Tetrafluoroethylen/Hexafluorpropylen-Copolymer (FEP), Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA), Copolymer von Tetrafluoroethylen mit perfluoriertem Propylen und Perfluoralkylvinylether (EPE), Copolymer aus Tetrafluoroethylen und Perfluormethylvinylether (MFA), MoS₂, Bornitrid, Graphit, fluoriertes Graphit, Carnaubawachs, Polysulfone, Polyolefinharze, insbesondere Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP), Mischungen derselben oder eine Kombination hieraus.

[0035] Bevorzugt finden bei dem vorliegenden Verfahren Partikel Verwendung, die Graphen und/oder Fullerene umfassen. Die genannten Kohlenstoffmodifikationen können die Oberflächeneigenschaften der Metallschicht in verschiedener Weise positiv beeinflussen. So können sie z.B. aufgrund ihrer hohen mechanischen Stabilität die Metallschicht vor Abrieb schützen.

[0036] Es ist ausdrücklich auch vorgesehen, verschiedene Partikeltypen zu kombinieren. So kann ein Werkstück z.B. durch die kombinierte Einlagerung von Hartstoffpartikeln und Schmiermittelpartikeln besonders effektiv von Abrasion geschützt werden.

[0037] Die Größe der eingesetzten Partikel kann in einem relativ weiten Rahmen variiert werden. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass zu große Partikel in die typischerweise einige Mikrometer dicken Metallschichten nicht gut eingebunden werden können, während zu kleine Partikel für die Einstellung der Oberflächeneigenschaften uneffektiv sein können. Daher ist es vorteilhaft,

wenn Partikel verwendet werden, die eine größte Ausdehnung zwischen 10 nm und 10 µm, bevorzugt zwischen 50 nm und 5 µm, weiter bevorzugt zwischen 100 nm und 2 µm, besonders bevorzugt zwischen 500 nm und 1 µm aufweisen.

[0038] Die Stärke der Beschichtung beträgt in der Regel 1 µm bis 5 µm, bevorzugt 1 µm bis 3 µm.

[0039] Falls Nanopartikel verwendet werden, also Partikel, deren Größe deutlich unter 1 µm liegt, werden diese bevorzugt auch in ionisch stabilisierter Form eingesetzt.

[0040] Vorteilhaft beträgt der Massenanteil der Partikel zwischen 0,1% und 10%, bevorzugt zwischen 1% und 8%, weiter bevorzugt zwischen 2% und 5%, bezogen auf eine in der ionischen Flüssigkeit enthaltene Reaktivkomponente. Hierbei bezeichnet Reaktivkomponente den Teil der ionischen Flüssigkeit, der an der Abscheidung beteiligt ist. Liegt also z.B. eine Schmelze von EMIMCl vor, in der Aluminiumchlorid gelöst ist, so ist das Aluminiumchlorid die Reaktivkomponente. Niedrigere oder höhere Partikel-Anteile innerhalb der ionischen Flüssigkeit können sich nachteilig auf den Anteil der Partikel innerhalb der abgeschiedenen Metallschicht auswirken. Um den strukturellen Zusammenhalt der Metallschicht nicht zu schwächen, sollte der Anteil der Partikel in der Schicht nicht zu groß sein. Andererseits kann ein zu geringer Anteil dazu führen, dass die Partikel die Oberflächeneigenschaften nicht mehr ausreichend beeinflussen.

[0041] Oft unterliegen die beim vorliegenden Verfahren verwendeten ionischen Flüssigkeiten einem Absetzverhalten, das dazu führt, dass sich eine inhomogene Konzentration der abzuscheidenden Metallionen ausbildet. Dies kann das Abscheideergebnis nachteilig beeinflussen. Insbesondere kann es aber beim erfindungsgemäßen Verfahren dazu kommen, dass die Partikel nicht homogen in der ionischen Flüssigkeit suspendiert bleiben, sondern sich nach unten absetzen oder aufschwimmen, je nach dem, ob ihre Dichte größer oder kleiner als die der ionischen Flüssigkeit ist. Beide Effekte stehen im Allgemeinen einem kontrollierten Einlagerungsprozess entgegen. Um diesen Effekten entgegenzusteuern, ist es bevorzugt, dass vor, während und/oder nach dem Abscheiden ein Durchmischen der ionischen Flüssigkeit erfolgt. Hierdurch kann die ionische Flüssigkeit und insbesondere die Verteilung der Partikel innerhalb derselben effektiv homogenisiert werden.

[0042] Ein Vermischen vor bzw. nach dem Abscheiden bietet den Vorteil, dass die durch das elektrische Feld induzierten Ionenströme, die den Abscheideprozess stützen, nicht von einer Bewegung der Flüssigkeit überlagert werden. Auch kann ein Durchmischen während des Abscheideprozesses dazu führen, dass Partikel schlechter an die Oberfläche angelagert werden, da sie fortgerissen werden, bevor eine Anbindung durch das abgeschiedene Metall erfolgen kann.

[0043] Andererseits kann es insbesondere dann, wenn der Abscheidevorgang lange dauert, die Partikel relativ groß sind und ihre Dichte die der ionischen Flüssigkeit

sigkeit deutlich übersteigt, vorteilhaft sein, auch während des Abscheidens eine Durchmischung durchzuführen, um die Partikelkonzentration einigermaßen homogen zu halten. Es ist selbstverständlich möglich, hierfür den Abscheidevorgang zu unterbrechen.

[0044] Ein Durchmischen kann beispielsweise durch mechanische Rührer, durch Magnetrührer oder durch Schall, insbesondere Ultraschall, erfolgen. Es ist auch denkbar, dass der gesamte Beschichtungsbehälter, in dem sich die ionische Flüssigkeit befindet, gedreht (z.B. nach Art einer Betonmischmaschine) oder oszillierend hin und her bewegt wird, um eine Durchmischung der ionischen Flüssigkeit zu erreichen. Auch das in der ionischen Flüssigkeit befindliche Werkstück selbst kann zu diesem Zweck bewegt werden.

[0045] In einer bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens wird ein Massenanteil, ein Volumenanteil und/oder eine Anzahl der Partikel in der ionischen Flüssigkeit überwacht. Da viele ionische Flüssigkeiten durchsichtig sind, kann eine solche Überwachung z.B. mit einem Nephelometer durchgeführt werden. Hierbei wird die Tatsache ausgenutzt, dass die Streuung von in die ionische Flüssigkeit eingestrahlttem Licht durch die Anzahl der in ihr suspendierten Partikel verändert wird. Alternativ oder ergänzend können auch in einem kleinen Teilvolumen der Flüssigkeit Stichprobenzählungen der Partikel durchgeführt werden. Hierbei ist es auch möglich, z.B. spektroskopisch die Zusammensetzung einzelner Partikel zu identifizieren, um so beim Einsatz verschiedenartiger Partikel eine separate Überwachung für die einzelnen Arten separat durchzuführen. Daneben sind auch andere Methoden zur Messung der Partikelzahl geeignet, die im Stand der Technik bekannt sind.

[0046] Die Überwachung kann im einfachsten Fall manuell erfolgen. Bevorzugt ist allerdings eine automatische Überwachung. Hierbei kann die Überwachung auch zur automatischen Einstellung des Volumenanteils bzw. der Partikelzahl genutzt werden, wie nachfolgend noch erläutert wird. Es ist auch eine parallele Überwachung für unterschiedliche Bereiche der ionischen Flüssigkeit denkbar. Hierdurch ist es möglich, festzustellen, ob die Verteilung der Partikel zu inhomogen und somit ein Durchmischen notwendig ist.

[0047] Um der Tatsache Rechnung zu tragen, dass die ionische Flüssigkeit Partikel durch Einlagerung in die Metallschicht verliert, ist es in einer Weiterbildung des Verfahrens vorgesehen, dass bei einem kontinuierlich genutzten Tauchbad zur Einstellung der Anzahl, des Massenanteils und/oder des Volumenanteils der Partikel der ionischen Flüssigkeit Partikel zugesetzt werden. Dies kann vor, während und/oder nach dem Abscheiden erfolgen. Da es schwierig ist, die Partikel so zuzugeben, dass sie von Anfang an gleichmäßig in der ionischen Flüssigkeit verteilt sind, wird hierbei bevorzugt auch ein Durchmischen der ionischen Flüssigkeit durchgeführt. Das Hinzugeben der Partikel kann aufgrund von Berechnungen oder Erfahrungswerten erfolgen. Besonders vorteilhaft wird es allerdings dynamisch in Abhängigkeit von

den Ergebnissen der Überwachung von Volumenanteil bzw. Anzahl der Partikel durchgeführt. In diesem Fall bilden Überwachung und Ergänzung der Partikel Teile eines Regelkreises.

[0048] In einer Weiterentwicklung des Verfahrens umfasst die ionische Flüssigkeit Ionen wenigstens eines weiteren Elements, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Silizium, Eisen, Kupfer, Mangan, Magnesium, Chrom, Nickel, Zink, Blei und Titan. Während des Abscheidevorgangs wird in diesem Fall nicht reines Aluminium, sondern eine Aluminiumlegierung abgeschieden, so dass die Metallschicht neben Aluminium wenigstens eines der genannten Elemente enthält. Bevorzugt enthält die Aluminiumlegierung wenigstens 60 Gewichts-%, weiter bevorzugt wenigstens 70 Gewichts-%, besonders bevorzugt wenigstens 80 Gewichts-%, vorteilhaft wenigstens 90 Gewichts-% Aluminium.

[0049] Wie aus dem Stand der Technik bekannt, ist es auch bei der vorliegenden Erfindung oftmals vorteilhaft, die Oberfläche des Werkstücks vor dem Aufbringen der Metallschicht vorzubehandeln. Hierbei ist insbesondere ein Entfetten, Sandstrahlen, Kugelstrahlen, Phosphatieren oder in-situ elektrochemisches Ätzen (bzw. elektrochemisches Polieren) der Oberfläche denkbar.

[0050] Nach dem Aufbringen der Metallschicht sind noch weitere Verfahrensschritte möglich, durch die sich die Qualität der Beschichtung noch verbessern oder für bestimmte Anforderungen anpassen lässt. Zum einen kann die Aluminium enthaltende Metallschicht nachbehandelt werden, insbesondere durch Färben, Versiegeln oder Auftragen eines Topcoats.

[0051] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lässt sich eine Beschichtung für ein Werkstück erzeugen, die eine durch elektrochemische Abscheidung erzeugte, Aluminium enthaltende Metallschicht auf der Oberfläche des Werkstücks umfasst. Erfindungsgemäß sind hierbei Partikel in die Metallschicht eingelagert.

[0052] Details der Erfindung werden im Folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels mit Bezug auf die Figur erläutert. Hierbei zeigt

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Ausführungsform einer Beschichtungsvorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Beispiel 1

[0053] Stahlschrauben 100 sind zur Beschichtung mit Aluminium vorgesehen, wobei die Oberfläche der Aluminiumschicht durch Einlagerung von Siliziumkarbid-Partikeln 11 vor Abrieb geschützt werden soll.

[0054] Die Schrauben 100 werden gesandstrahlt und heißalkalisch entfettet. Anschließend erfolgt ein Spülvorgang mit Leitungswasser, gefolgt von einer anschließenden Trocknung mittels Heißluft. Die Schrauben 100 werden in eine luftdicht verschließbare Beschichtungskammer eingeschleust, innerhalb der eine Stickstoffatmosphäre mit einer relativen Restfeuchte von unter 0,1%

herrscht.

[0055] In der Beschichtungskammer befindet sich die in Fig. 1 dargestellte Beschichtungsvorrichtung 1. Diese umfasst einen Behälter 2 aus Keramikmaterial, das gegenüber ionischen Flüssigkeiten unempfindlich ist. Im Betriebszustand ist der Behälter 2 mit einer Beschichtungsflüssigkeit 10 gefüllt, die aus einer Mischung aus EMIMCl und Aluminiumchlorid im Verhältnis 1,5:1 besteht.

[0056] In dem Behälter 2 ist eine Aufnahmevorrichtung 3 für die Schrauben 100 angeordnet. Die Aufnahmevorrichtung 3 ist zylindrisch-becherartig mit durchbrochener Wandung ausgebildet. Sie kann vertikal verfahren werden, daneben kann sie um ihre Symmetrieachse gedreht werden, deren Lage zur Senkrechten außerdem eingestellt werden kann. An der Innenseite weist die Aufnahmevorrichtung 3 eine Mehrzahl von Elektroden (nicht dargestellt) zur Kontaktierung der Schrauben 100 auf. Diese Elektroden sind über eine Spannungsquelle (ebenfalls nicht dargestellt) mit einer Gegenelektrode 4 aus hochreinem Aluminium verbunden, die von der Beschichtungsflüssigkeit 10 umspült ist.

[0057] In der Beschichtungsflüssigkeit 10 ist eine Vielzahl von Siliziumkarbid-Partikeln 11 suspendiert. Die näherungsweise kugelförmigen Partikel 11 haben einen mittleren Durchmesser von ca. 500 nm. Um ein Absetzen der Partikel 11 zu verhindern, wird die Beschichtungsflüssigkeit 10 kontinuierlich mittels eines Magnetrührers 5 durchmischt. Der Massenanteil der Partikel 11 bezogen auf die in der Beschichtungsflüssigkeit 10 enthaltene Reaktivkomponente beträgt 2%.

[0058] Fig. zeigt den Zustand der Vorrichtung während des Beschichtungsvorgangs. Die Schrauben 100 befinden sich in der Aufnahmevorrichtung 3, die sich in die Beschichtungsflüssigkeit 10 verfahren wurde und deren Achse ca. 45° gegenüber der Senkrechten verstellt ist. Während des Beschichtungsvorgangs wird die Aufnahmevorrichtung 3 mit ca. 5 U/min um ihre Symmetrieachse gedreht. Hierdurch erfolgt ein Umwälzen der Schrauben 100, womit gleich bleibende Kontaktstellen zwischen den Schrauben 100 vermieden werden.

[0059] Zur Beschichtung wird mittels der Spannungsquelle zwischen die Elektroden in der Wandung und die Aluminiumelektrode 4 eine Spannung angelegt, die eine Stromdichte von 20 mA/cm² erzeugt, wobei die Aluminiumelektrode 4 als Anode fungiert. Es erfolgt eine Abscheidung von Aluminium auf der Oberfläche der Schrauben 100, während sich kontinuierlich Aluminiumionen aus der Gegenelektrode 4 lösen, so dass die Aluminiumkonzentration in der Beschichtungsflüssigkeit 10 konstant bleibt.

[0060] Da eine Vielzahl von Partikeln 11 in der Beschichtungsflüssigkeit 10 suspendiert ist, befinden sich diese auch stets in der Nähe der Oberfläche der Schrauben 100, dort, wo die Abscheidung stattfindet. Daher wächst die sich bildende Aluminiumschicht um die oberflächennahen Partikel 11 herum und schließt diese ein. Es bildet sich daher auf den Schrauben 100 eine Alumi-

niumschicht, in die Siliziumkarbid-Partikel 11 eingelagert sind.

[0061] Da mittlere Abmessungen sowie Dichte der Partikel 11 bekannt sind, korrespondiert zu einem vorgegebenen Massenanteil eine bestimmte Partikelzahl. Diese wird überwacht, indem ein Testvolumen 6 von wenigen Kubikmillimetern in einer Ausnehmung der Behälterwandung untersucht wird. Die stark vergrößernde Optik einer Spezialkamera 7 ist auf das Testvolumen gerichtet. Da die Beschichtungsflüssigkeit 10 durchscheinend ist, können die Partikel 11 von der Kamera 7 erfasst werden. Eine an die Kamera 7 angeschlossene Bilderkennungssoftware führt hierbei regelmäßig Partikelzählungen durch. Wird hierbei festgestellt, dass die Partikelzahl einen vorgegebenen Sollwert dauerhaft unterschreitet, werden über eine Dosiervorrichtung 8 zusätzliche Partikel 11 aus einem Reservoir 9 in die Beschichtungsflüssigkeit 10 gegeben.

[0062] Nachdem eine Aluminiumschicht ausreichender Dicke abgeschieden wurde, wird die Spannungsquelle abgeschaltet und die Drehung der Aufnahmevorrichtung 3 angehalten. Die Aufnahmevorrichtung 3 wird vertikal aus der Beschichtungsflüssigkeit 10 verfahren und durch Veränderung ihrer Schrägstellung in einen Korb (nicht dargestellt) ausgekippt.

[0063] Die Schrauben 100 weisen nunmehr eine anti-korrosive Aluminiumschicht auf, die gegenüber Abrieb geschützt ist, da eine Vielzahl von Siliziumkarbid-Partikeln 11 aus der Oberfläche der Aluminiumschicht herausragen und so für eine erhöhte effektive Härte sorgen.

[0064] Die Schrauben 100 können, wie bereits dargestellt wurde, im Folgenden auf verschiedene Weise nachbehandelt werden. Daneben ist es auch möglich, vor dem Beschichtungsvorgang ein elektrochemisches Polieren der Schrauben 100 durchzuführen, indem man die Schrauben 100 als Anode schaltet.

Beispiel 2

[0065] Eine Charge Stahlschrauben 100 ist zur Beschichtung mit Aluminium vorgesehen. Durch das Einbringen von PTFE soll die Oberfläche der Stahlschrauben auf eine gleichmäßige Reibungszahl eingestellt werden. 1% PTFE-Partikel mit einem Durchmesser von 500 nm werden in der Beschichtungsflüssigkeit dispergiert.

[0066] Die Beschichtung erfolgt wie im Beispiel 1 erläutert. Die aufgetragene Beschichtung hat eine Schichtdicke von 3 µm. Die Oberfläche weist eine gleichmäßige Reibungszahl auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Beschichtung eines Werkstücks durch Abscheiden einer Aluminium enthaltenden Metallschicht aus einer ionischen Flüssigkeit, die Aluminiumionen umfasst, auf der Oberfläche des Werkstücks, wobei die ionische Flüssig-

keit Partikel enthält und diese Partikel in die Metallschicht eingelagert werden, und wobei durch das Einlagern eine Oberflächeneigenschaft der Metallschicht eingestellt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** Partikel verwendet werden,

- die eine Mohs-Härte von wenigstens 5 aufweisen und die ausgewählt sind aus Kieselsäure-, Aluminiumoxid-, Titanoxidpartikeln, insbesondere vom Rutil- oder Anatasyt, Siliziumoxid-, Zirkoniumoxid-, Wolframcarbid-, Chromcarbid-, Borcarbid-, Siliziumnitrid-, Siliziumkarbid- und Diamantpartikeln sowie Mikroglasshohlkugeln oder einer Mischung hieraus und/oder
- Partikel, die Schmiermittel umfassen und/oder
- Partikel, die Graphen und/oder Fullerene umfassen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch das Einlagern der Partikel eine Oberflächeneigenschaft der Metallschicht eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** Partikel verwendet werden, die eine Mohs-Härte von wenigstens 7, bevorzugt wenigstens 9 aufweisen.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Schmiermittel vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Halogenkohlenwasserstoffen, insbesondere Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyvinylidenfluorid (PVDF), Tetrafluorethylen/ Hexafluorpropylen-Copolymer (FEP), Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA), Copolymer von Tetrafluorethylen mit perfluoriertem Propylen und Perfluoralkylvinylether (EPE), Copolymer aus Tetrafluorethylen und Perfluormethylvinylether (MFA), MoS₂, Bornitrid, Graphit, fluoriertem Graphit, Carnaubawachs, Polysulfonen, Polyolefinharzen, insbesondere Polyethylen (PE), und Polypropylen (PP), Mischungen derselben oder einer Kombination hieraus.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** Partikel verwendet werden, die eine größte Ausdehnung zwischen 10 nm und 10 µm, bevorzugt zwischen 50 nm und 5 µm, weiter bevorzugt zwischen 100 nm und 2 µm, besonders bevorzugt zwischen 500 nm und 1 µm aufweisen.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schichtdicke der aufgetragenen Schicht 1 µm bis 5 µm, bevorzugt 1 µm bis 3 µm beträgt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche

che 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine ionische Flüssigkeit verwendet wird, in der der Massenanteil der Partikel zwischen 0,1% und 10%, bevorzugt zwischen 1% und 8%, weiter bevorzugt zwischen 2% und 5%, bezogen auf eine in der ionischen Flüssigkeit enthaltene Reaktivkomponente, beträgt.

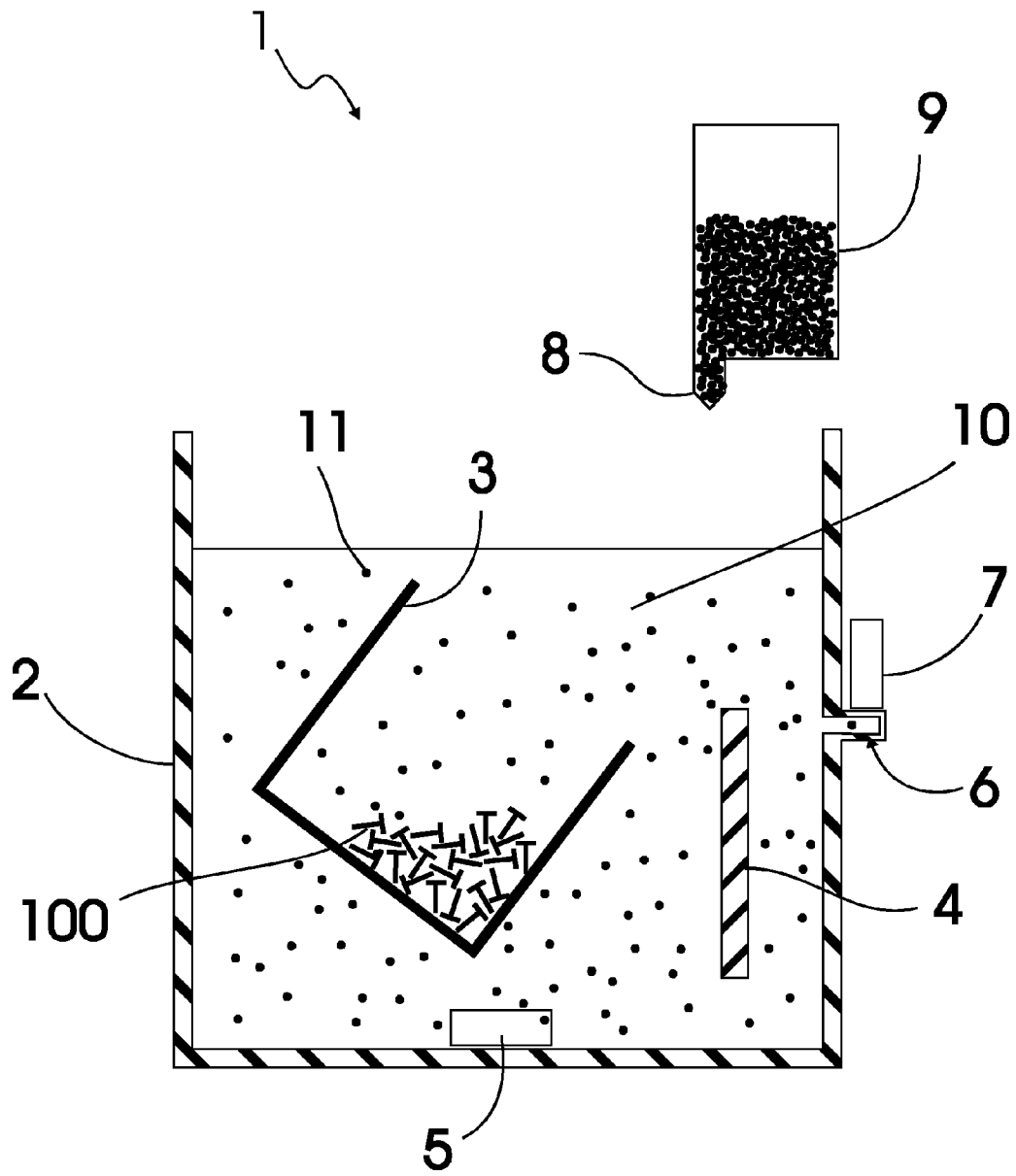
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor, während und/oder nach dem Abscheiden ein Durchmischen der ionischen Flüssigkeit erfolgt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Massenanteil, ein Volumenanteil und/oder eine Anzahl der Partikel in der ionischen Flüssigkeit überwacht wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Einstellung der Anzahl, des Massenanteils und/oder des Volumenanteils der Partikel der ionischen Flüssigkeit vor, während und/oder nach dem Abscheiden Partikel zugesetzt werden.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine ionische Flüssigkeit verwendet wird, die Ionen wenigstens eines weiteren Elements, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silizium, Eisen, Kupfer, Mangan, Magnesium, Chrom, Nickel, Zink, Blei und Titan, umfasst und dass eine Metallschicht abgeschieden wird, die wenigstens eines der genannten Elemente enthält.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberfläche des Werkstücks vor dem Aufbringen der Metallschicht vorbehandelt wird, insbesondere durch Entfetten, Sandstrahlen, Kugelstrahlen, in-situ elektrochemisches Ätzen, Phosphatieren oder Aufbringen eines Haftvermittlers.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem Abscheiden der Metallschicht diese nachbehandelt wird, insbesondere durch Färben, Versiegeln oder Auftragen eines Topcoats.
14. Beschichtung für ein Werkstück, umfassend eine durch elektrochemische Abscheidung erzeugte, Aluminium enthaltende Metallschicht auf der Oberfläche des Werkstücks, **dadurch gekennzeichnet, dass** Partikel in die Metallschicht eingelagert sind, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel
 - eine Mohs-Härte von wenigstens 5 aufweisen und ausgewählt sind aus Kieselsäure-, Alumi-

- umoxid-, Titanoxidpartikeln, insbesondere vom Rutil- oder Anatastyp, Siliziumoxid-, Zirkoniumoxid-, Wolframcarbid-, Chromcarbid-, Borcarbid-, Siliziumnitrid-, Siliziumkarbid- und Diamantpartikeln sowie Mikroglashohlkugeln oder einer Mischung hieraus und/oder dass die Partikel
- Schmiermittel umfassen und/oder dass die Partikel
 - Graphen und/oder Fullerene umfassen.
15. Werkstück mit einer Beschichtung nach Anspruch 14.
16. Ionische Flüssigkeit, enthaltend Aluminiumionen, **dadurch gekennzeichnet, dass** die ionische Flüssigkeit Partikel enthält und diese Partikel in die Metallschicht eingelagert werden, und wobei durch das Einlagern eine Oberflächeneigenschaft der Metallschicht eingestellt wird,
- eine Mohs-Härte von wenigstens 5 aufweisen und ausgewählt sind aus Kieselsäure-, Aluminiumoxid-, Titanoxidpartikeln, insbesondere vom Rutil- oder Anatastyp, Siliziumoxid-, Zirkoniumoxid-, Wolframcarbid-, Chromcarbid-, Borcarbid-, Siliziumnitrid-, Siliziumkarbid- und Diamantpartikeln sowie Mikroglashohlkugeln oder einer Mischung hieraus und/oder dass die Partikel
 - Schmiermittel umfassen und/oder dass die Partikel
 - Graphen und/oder Fullerene umfassen.
17. Verfahren zur Bereitstellung einer ionischen Flüssigkeit nach Anspruch 16 mit den Schritten:
- Bereitstellen einer ionischen Flüssigkeit, die Aluminiumionen enthält
 - Zugabe von Partikeln zur ionischen Flüssigkeit, wobei die Partikel umfassen:
 - Partikel, die eine Mohs-Härte von wenigstens 5 aufweisen und die ausgewählt sind aus Kieselsäure-, Aluminiumoxid-, Titanoxidpartikeln, insbesondere vom Rutil- oder Anatastyp, Siliziumoxid-, Zirkoniumoxid-, Wolframcarbid-, Chromcarbid-, Borcarbid-, Siliziumnitrid-, Siliziumkarbid- und Diamantpartikeln sowie Mikroglashohlkugeln oder einer Mischung hieraus und/oder
 - Partikel, die Schmiermittel umfassen und/oder
 - Partikel, die Graphen und/oder Fullerene umfassen.
18. Verfahren zur Bereitstellung einer ionischen Flüssig-

keit nach Anspruch 17 mit den Schritten:

- Bereitstellen einer ionischen Flüssigkeit
- Zugabe von Partikeln zur ionischen Flüssigkeit, wobei die Partikel umfassen:
- Partikel, die eine Mohs-Härte von wenigstens 5 aufweisen und die ausgewählt sind aus Kieselsäure-, Aluminiumoxid-, Titanoxidpartikeln, insbesondere vom Rutil- oder Anatastyp, Siliziumoxid-, Zirkoniumoxid-, Wolframcarbid-, Chromcarbid-, Borcarbid-, Siliziumnitrid-, Siliziumkarbid- und Diamantpartikeln sowie Mikroglashohlkugeln oder einer Mischung hieraus und/oder
- Partikel, die Schmiermittel umfassen und/oder
- Partikel, die Graphen und/oder Fullerene umfassen
- Lösen von Aluminiumionen in der ionischen Flüssigkeit.

Fig. 1



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 102008031003 [0009]
- WO 2009016189 A [0009]