



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
18.01.2017 Patentblatt 2017/03

(51) Int Cl.:
C25D 11/16 (2006.01) C25D 11/02 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16175229.0**

(22) Anmeldetag: **20.06.2016**

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

(72) Erfinder:
• **Pfeiffer, Peter**
71638 Ludwigsburg (DE)
• **Elsinger, Heiko**
75056 Sulzfeld (DE)
• **Steinbach, Juergen**
71691 Freiberg (DE)
• **Vukovic, Svetislav**
70193 Stuttgart (DE)
• **Kern, Leonie**
70197 Stuttgart (DE)

(30) Priorität: **14.07.2015 DE 102015213168**

(71) Anmelder: **ROBERT BOSCH GMBH**
70442 Stuttgart (DE)

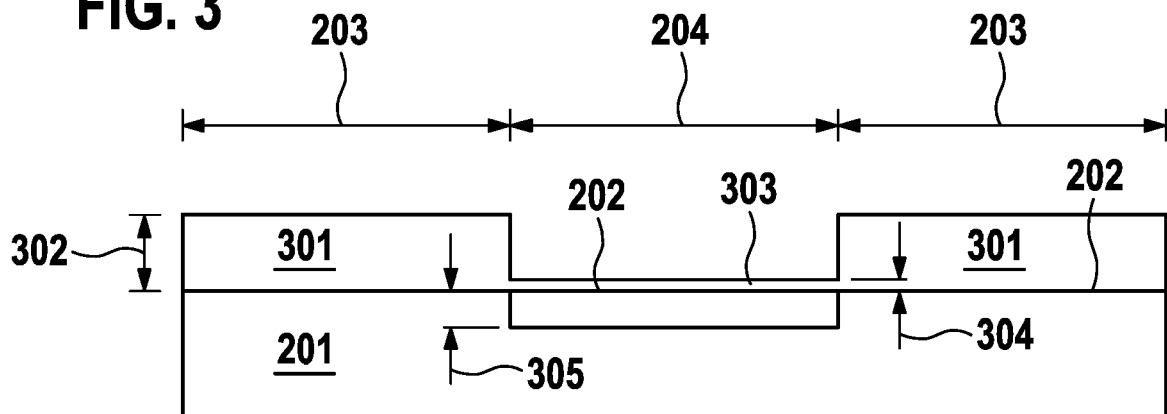
(54) **VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG EINER STRUKTURIERTEN OXIDSCHICHT SOWIE EIN DADURCH ERZEUGTES SUBSTRAT**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer strukturierten Oxidschicht auf einem Substrat aus einer Silizium-haltigen Aluminiumlegierung durch Laservorbehandlung und Anodisieren sowie ein dadurch erzeugtes Substrat.

Im Verfahren wird dabei ein Oberflächenbereich auf

dem Substrat mit einem Laser aufgeschmolzen und das Substrat anschließend anodisiert. Dadurch entsteht ein Substrat mit einer strukturierten Oxidschicht, wobei in einem Oberflächenbereich keine oder eine zumindest reduzierte Schichtdicke gegenüber der nicht behandelten Oberfläche vorliegt.

FIG. 3



Beschreibung

[0001] Verfahren zur Erzeugung einer strukturierten Oxidschicht auf einem Substrat aus einer Silizium-haltigen Aluminiumlegierung durch Laservorbehandlung und Anodisieren sowie ein dadurch erzeugtes Substrat.

Stand der Technik

[0002] Durch Anodisieren wird die Oberfläche eines Substrates aus einer Aluminiumlegierung in eine Aluminiumoxidschicht konvertiert. Bauteile aus anodisiertem Aluminium weisen demnach an der Oberfläche eine Oxidschicht auf. Oxidfreie Oberflächenbereiche können aufgrund des Tauchbadprozesses nur durch Maskierungen oder ein nachträgliches Abtragen der Oxidschicht realisiert werden. Durch eine Laserbearbeitung kann die Oxidschicht eines Bauteils aus anodisiertem Aluminium beispielsweise lokal entfernt werden.

[0003] Für den Druckguss von Gehäusegeometrien eignet sich eine Aluminiumlegierung mit einem Siliziumanteil von z.B. 12%. Da die Löslichkeit von Silizium in einer Aluminiumlegierung begrenzt ist, liegen nach dem Guss Siliziumausscheidungen vor. Diese Siliziumausscheidungen weisen eine Plättchenform und eine charakteristische Korngröße auf. Es ist bekannt, dass für solche Legierungen die mechanische Festigkeit durch Lösungsglühen und Abschrecken gesteigert werden kann. Es ist des Weiteren bekannt, dass diese Art der Festigkeitssteigerung eine Oxidbildung durch Anodisieren behindert.

[0004] Alternativ ist in DE 4326430 A1 eine Möglichkeit beschrieben, wie ein Elektrolyt zu abgegrenzten Oberflächenbereichen des Substrates gepumpt und somit lokal begrenzt anodisiert werden kann.

[0005] Die Schriften DE 10 2006 051 709 A1 und DE 10 2013 110 659 A1 beschreiben eine weitere Alternative, wobei in einer Sauerstoff-Atmosphäre mithilfe eines Lasers ein Substrat aus einer Aluminiumlegierung lokal aufgeschmolzen wird und die Aufschmelzzone mit Sauerstoff reagiert, d.h. Aluminiumoxid in einem abgegrenzten Bereich durch eine Laserbearbeitung gebildet wird.

Offenbarung der Erfindung

[0006] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer strukturierten Oxidschicht auf einem Substrat aus einer Silizium-haltigen Aluminiumlegierung durch eine Laservorbehandlung und Anodisieren sowie ein durch das Verfahren erzeugtes Substrat. Die Erfindung ist prinzipiell auch auf Magnesium- oder Titanlegierungen übertragbar.

[0007] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird in einem ersten Schritt ein Substrat aus einer Aluminiumlegierung mit einem Siliziumanteil von 5 - 15 % bereitgestellt. Anschließend wird auf dem Substrat in einem zweiten Schritt ein zweiter Oberflächenbereich mit einem Laser aufgeschmolzen. Im zweiten Oberflächenbereich wird

bis zur Eindringtiefe des Lasers durch das Aufschmelzen eine kleinere Korngröße der Siliziumausscheidungen als in der Legierung im ersten Oberflächenbereich erzeugt. In einem dritten Schritt wird das Substrat durch einen Tauchbadprozess anodisiert, wodurch im ersten Oberflächenbereich eine erste Oxidschicht mit einer ersten Schichtdicke gebildet wird und im zweiten Oberflächenbereich keine Oxidschicht oder eine zweite Oxidschicht mit einer niedrigeren zweiten Schichtdicke als der ersten Schichtdicke der ersten Oxidschicht entsteht.

[0008] In einer alternativen Ausgestaltung der Erfindung kann im zweiten Schritt des Verfahrens im zweiten Oberflächenbereich eine Maske während der Laserbearbeitung zur weiteren Strukturierung eingesetzt werden.

[0009] Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Substrat aus einer Aluminiumlegierung mit einem Siliziumanteil von 5 - 15 %. Das Substrat weist in einem ersten Oberflächenbereich auf der Oberfläche eine erste Oxidschicht mit einer ersten Schichtdicke auf. In einem zweiten Oberflächenbereich liegt keine Oxidschicht oder eine niedrigere zweite Schichtdicke einer zweiten Oxidschicht als die erste Schichtdicke der ersten Oxidschicht im ersten Oberflächenbereich vor. Außerdem weist der zweite Oberflächenbereich an der Oberfläche bis zur Eindringtiefe des Lasers innerhalb der Aluminiumlegierung eine kleinere Korngröße der Siliziumausscheidungen als im ersten Oberflächenbereich auf. Im zweiten Oberflächenbereich liegt deshalb an der Oberfläche bis zur Eindringtiefe des Lasers innerhalb der Aluminiumlegierung auch eine höhere Härte als innerhalb der Aluminiumlegierung im ersten Oberflächenbereich vor. Vorteilhafterweise weist der zweite Oberflächenbereich durch das Anodisieren keine Oxidschicht oder eine um mindestens eine Größenordnung niedrigere zweite Schichtdicke der zweiten Oxidschicht als die erste Schichtdicke der ersten Oxidschicht im ersten Oberflächenbereich auf.

Vorteile der Erfindung

[0010] Die Erfindung ermöglicht die Herstellung einer strukturierten Oxidschicht auf einem Substrat aus einer Silizium-haltigen Aluminiumlegierung durch einen Tauchbadprozess ohne Maskierung, d.h. es können Oberflächenbereiche mit deutlich unterschiedlicher Schichtdicke und daraus resultierenden unterschiedlichen mechanischen und elektrischen Eigenschaften in einem günstigen Verfahren realisiert werden. So kann beispielsweise im Bereich der hohen Schichtdicke ein hoher Korrosionsschutz und im Bereich der niedrigen Schichtdicke einen niedriger ohmscher Widerstand zur elektrischen Erdung eines Bauteils realisiert werden. Außerdem kann die Haftung einer Dichtung oder eines Klebers bei niedrigerer Oxidschichtdicke verbessert sein. Des Weiteren erleichtern niedrigere Oxidschichtdicken beispielsweise nachträgliche spannende Bearbeitungs- oder Schweißprozesse.

[0011] Gegenüber dem Stand der Technik kann durch das erfindungsgemäße Verfahren auf ein lokales Entfer-

nen der Oxidschicht eines anodisierten Bauteils und auf einen gegebenenfalls damit verbundenen zusätzlichen Reinigungsschritt verzichtet werden, wodurch die Herstellung vereinfacht wird.

Zeichnungen

[0012]

Fig. 1 zeigt ein erfindungsgemäßes Ablaufdiagramm mit den Prozessschritten des Verfahrens.

Fig. 2 zeigt eine Aufsicht auf ein erfindungsgemäßes Substrat.

Fig. 3 zeigt den Querschnitt A-A' aus Fig. 2 eines erfindungsgemäßen Substrates.

Fig. 4 zeigt den Querschnitt eines weiteren Ausführungsbeispiels, wobei ein erfindungsgemäßes Substrates Kontakt zu einem Fügepartner aufweist.

Fig. 5 zeigt einen Querschnitt eines als Kappe ausgeformten erfindungsgemäßen Substrates aus einer Aluminiumlegierung zur Realisierung eines Gehäuses.

Ausführungsbeispiele

[0013] Das Verfahren zur Erzeugung einer strukturierten Oxidschicht auf einem Substrat aus einer Siliziumhaltigen Aluminiumlegierung durch Laservorbehandlung ist in Fig. 1 beschrieben. In einem ersten Schritt 101 erfolgt eine Bereitstellung eines Substrates 201 (siehe Fig. 2) aus einer Aluminiumlegierung mit einem Siliziumanteil zwischen 5 - 15 %. In einem zweiten Schritt 102 wird ein zweiter Oberflächenbereich 204 auf der Oberfläche 202 des Substrates 201 (siehe Fig. 2 und Fig. 3) mit einem Laser bis zu einer Eindringtiefe 305 (siehe Fig. 3) aufgeschmolzen. Eine solche Laserbearbeitung kann beispielsweise gepulst und mit einem Neodym-dotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Laser erfolgen. Im zweiten Schritt 102 wird durch die Laserbearbeitung im zweiten Oberflächenbereich 204 des Substrates 201 von der Oberfläche 202 (siehe Fig. 2) bis zur Eindringtiefe 305 (siehe Fig. 3) eine Korngröße von Siliziumausscheidungen innerhalb der Aluminiumlegierung reduziert und damit in diesem zweiten Oberflächenbereich 204 auch eine höhere Härte als innerhalb der Aluminiumlegierung im ersten Oberflächenbereich 203 (siehe Fig. 2) erreicht. In einem dritten Schritt 103 wird das Substrat 201 anodisiert (siehe Fig. 2). Durch das Anodisieren wird auf der Oberfläche 202 des Substrates 201 im ersten Oberflächenbereich 203 eine erste Oxidschicht 301 mit einer ersten Schichtdicke 302 gebildet (siehe Fig. 3). Im zweiten Oberflächenbereich 204 entsteht durch das Anodisieren keine Oxidschicht oder eine zweite Oxidschicht 303 mit einer zweiten Schichtdicke 304 (siehe Fig. 3). Vorteilhaft

terweise weist die erste Oxidschicht 301 eine erste Schichtdicke 302 von 3 - 40 μm auf. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Oxidbildung im zweiten Oberflächenbereich vermieden oder die zweite Oxidschicht 303 weist eine zweite Schichtdicke 304 von 0 - 3 μm auf (siehe Fig. 3).

[0014] In Fig. 2 ist eine Aufsicht auf ein erfindungsgemäßes Substrat 201 mit einer Oberfläche 202 dargestellt. Die Oberfläche 202 ist durch den ersten Oberflächenbereich 203 und den zweiten Oberflächenbereich 204 strukturiert, wobei im ersten Oberflächenbereich 203 eine erste Oxidschicht 301 mit einer ersten Schichtdicke 302 und durch das Aufschmelzen während der Laserbehandlung im zweiten Oberflächenbereich 204 keine Oxidschicht oder eine zweite Oxidschicht 303 mit einer zweiten Schichtdicke 304 vorliegt (siehe Fig. 3).

[0015] In Fig. 3 ist ein in Fig. 2 dargestellter Querschnitt entlang der Strecke A-A' abgebildet. Zusätzlich zu den oben beschriebenen Darstellungen ist in Fig. 3 auch die Eindringtiefe 305 des Laserstrahls in das Substrat eingezeichnet. Im zweiten Oberflächenbereich 204 liegen von der Oberfläche 202 bis zur Eindringtiefe 305 innerhalb der Aluminiumlegierung Siliziumausscheidungen mit einer geringeren Korngröße als innerhalb der Aluminiumlegierung im zweiten Oberflächenbereich 203 vor.

[0016] In Fig. 4 ist ein Querschnitt eines erfindungsgemäßen Substrates dargestellt, wobei im ersten Oberflächenbereiches 402 eine Oxidschicht 404 vorliegt. Im zweiten Oberflächenbereiches 403 liegt in diesem Ausführungsbeispiel kein Oxid vor. Im zweiten Oberflächenbereiches 403 ist allerdings ein Fügepartner 406 angeordnet. Der Fügepartner 406 kann dabei an das Substrat 401 im zweiten Oberflächenbereich 403, wie in Fig. 4 dargestellt, anliegen und dort beispielsweise auch mit Schrauben, mit Kleber oder durch Schweißen fixiert sein (die Fixierungen sind nicht dargestellt). Die erste Schichtdicke 405 der ersten Oxidschicht 404 beträgt z.B. 20 μm . Der elektrische Widerstand zwischen dem Fügepartner 406 und dem Substrat 401 ist aufgrund der fehlenden Oxidschicht im zweiten Oberflächenbereich 403 niedrig, weshalb das Substrat 401 durch den Kontakt zu dem Fügepartner 406 elektrisch kontaktiert werden kann. Außerdem ist in einer solchen Ausgestaltung die Wärmeleitfähigkeit zwischen dem Fügepartner 406 und dem Substrat 401 hoch, weshalb durch einen Kontakt zu dem Fügepartner 406 im zweiten Oberflächenbereich 403 auch Wärme vom Substrat 401 abgeleitet werden kann.

[0017] In Fig. 5 ist ein Querschnitt eines erfindungsgemäßen Substrates 501 dargestellt, wobei das Substrat 501 als Kappe ausgeformt ist. Durch einen Laser wird in einem zweiten Oberflächenbereich 503 des Substrates 501 eine Oberfläche 505 des Fügepartners am Kappenende aufgeschmolzen und somit innerhalb der Aluminiumlegierung im zweiten Oberflächenbereich 503 eine geringere Korngröße von Siliziumausscheidungen als innerhalb der Aluminiumlegierung im ersten Oberflächenbereich 502 realisiert. Durch Anodisieren wird im ersten Oberflächenbereich 502 eine erste Oxidschicht 504 mit

einer ersten Schichtdicke 505 realisiert. Die Oxidbildung im zweiten Oberflächenbereich 503 wird vermieden. Dies ermöglicht im zweiten Oberflächenbereich 503 eine bessere Haftung eines Klebers 504 oder einer Dichtung als im ersten Oberflächenbereich 502. In einer möglichen Ausgestaltung ist der Kleber durch Ausgestaltung als Verbundmaterial mit metallischen Partikeln elektrisch leitfähig, so dass die Klebeverbindung außerdem einen gut leitfähigen, elektrischen Kontakt zum Substrat ermöglicht. Das aus einem Druckguss-Prozess hergestellte und als Kappe ausgestaltete Substrat 501 kann zusammen mit einem Deckel ein Gehäuse für eine elektrische Schaltung realisieren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Oxidschicht umfassend

- einen ersten Schritt (101), in dem ein Substrat (201, 401, 501) aus einer Aluminiumlegierung mit einem Siliziumanteil von 5 - 15 % bereitgestellt wird, und
- einen dritten Schritt (103), wobei an einer Oberfläche (202, 507) des Substrates (201, 401, 501) in einem ersten Oberflächenbereich (203, 402, 502) eine erste Oxidschicht (301, 404, 504) mit einer ersten Schichtdicke (302, 405, 505) durch Anodisieren in einem Tauchbad gebildet wird,

dadurch gekennzeichnet, dass

- in einem zweiten Schritt (102) vor dem dritten Schritt (103) in einem zweiten Oberflächenbereich (204, 403, 503) auf dem Substrat (201, 401, 501) die Oberfläche (202, 507) mit einem Laser bis zu einer Eindringtiefe (305) aufgeschmolzen wird,

wodurch im dritten Schritt (103) im zweiten Oberflächenbereich (204, 403, 503) durch das Anodisieren keine Oxidschicht oder eine niedrigere zweite Schichtdicke (304) einer zweiten Oxidschicht (303) als die erste Schichtdicke (302, 405, 505) der ersten Oxidschicht (301, 404, 504) im ersten Oberflächenbereich (203, 402, 502) gebildet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet, dass** im zweiten Schritt (102) das Aufschmelzen der Oberfläche (202, 507) des Substrates (201, 401, 501) im zweiten Oberflächenbereich (204, 403, 503) mit einem Laser erfolgt, wobei eine Aluminiumoxidbildung im zweiten Schritt (102) vermieden wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** im dritten Schritt (103) im zweiten Oberflächenbereich (204, 403, 503) die

zweite Schichtdicke (304) um mindestens eine Größenordnung niedriger als die erste Schichtdicke (302, 405, 505) der ersten Oxidschicht (301, 404, 504) ist.

4. Substrat mit einer strukturierten Oxidschicht, umfassend

- ein Substrat (201, 401, 501) aus einer Aluminiumlegierung mit einem Siliziumanteil von 5 - 15 %, und
- ein erster Oberflächenbereich (203, 402, 502) an der Oberfläche (202, 507) des Substrates (201, 401, 501) mit einer ersten Oxidschicht (301, 404, 504), welche eine erste Schichtdicke (302, 405, 505) aufweist, und
- ein zweiter Oberflächenbereich (204, 403, 503) an der Oberfläche (202, 507) des Substrates (201, 401, 501), welcher kein Oxid oder eine niedrigere zweite Schichtdicke (304) einer zweiten Oxidschicht (303) als die erste Schichtdicke (302, 405, 505) der ersten Oxidschicht (301, 404, 504) aufweist,

dadurch gekennzeichnet, dass im zweiten Oberflächenbereich (204, 403, 503) unterhalb der Oberfläche (202, 507) des Substrates (201, 401, 501) in der Aluminiumlegierung im Bereich einer Eindringtiefe (305) des Lasers eine kleinere Korngröße von Siliziumausscheidungen als im ersten Oberflächenbereich (203, 402, 502) vorliegt.

5. Substrat nach Anspruch 3 **dadurch gekennzeichnet, dass** an der Oberfläche (202, 507) im zweiten Oberflächenbereich (204, 403, 503) durch die kleinere Korngröße der Siliziumausscheidungen innerhalb der Eindringtiefe (305) eine höhere Härte der Aluminiumlegierung als an der Oberfläche (202, 507) im ersten Oberflächenbereich (203, 402, 502) vorliegt.

FIG. 1

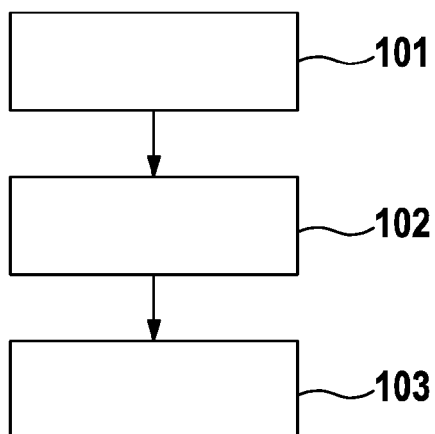


FIG. 2

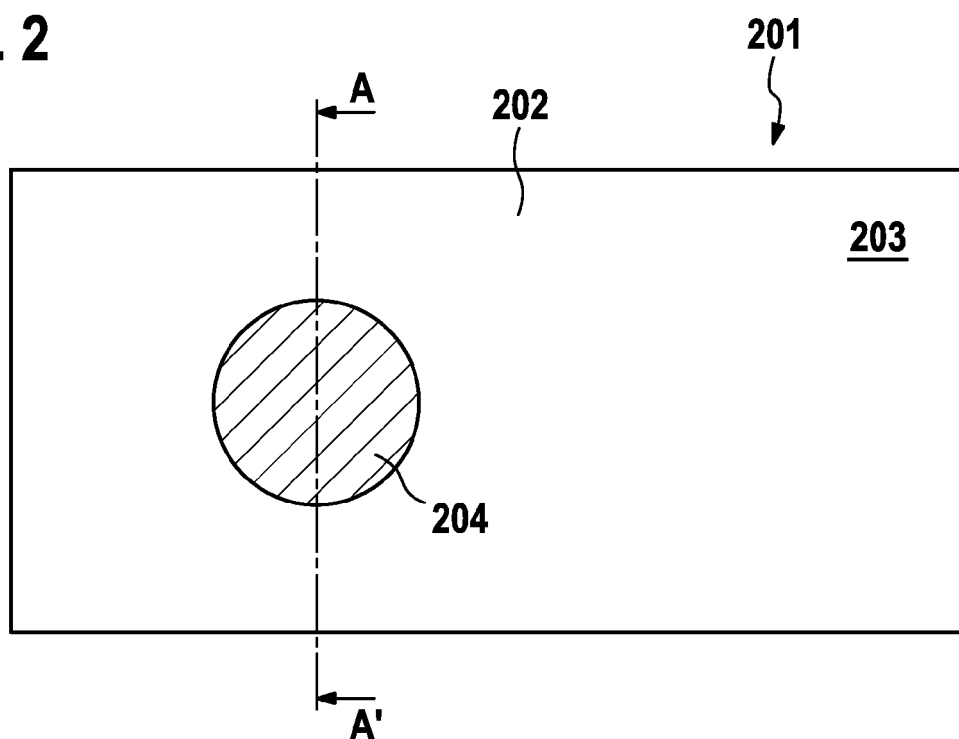


FIG. 3

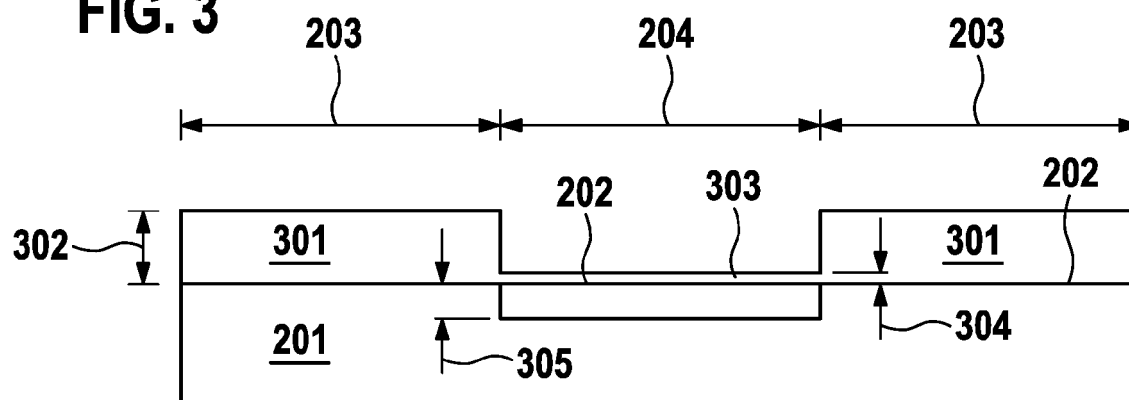


FIG. 4

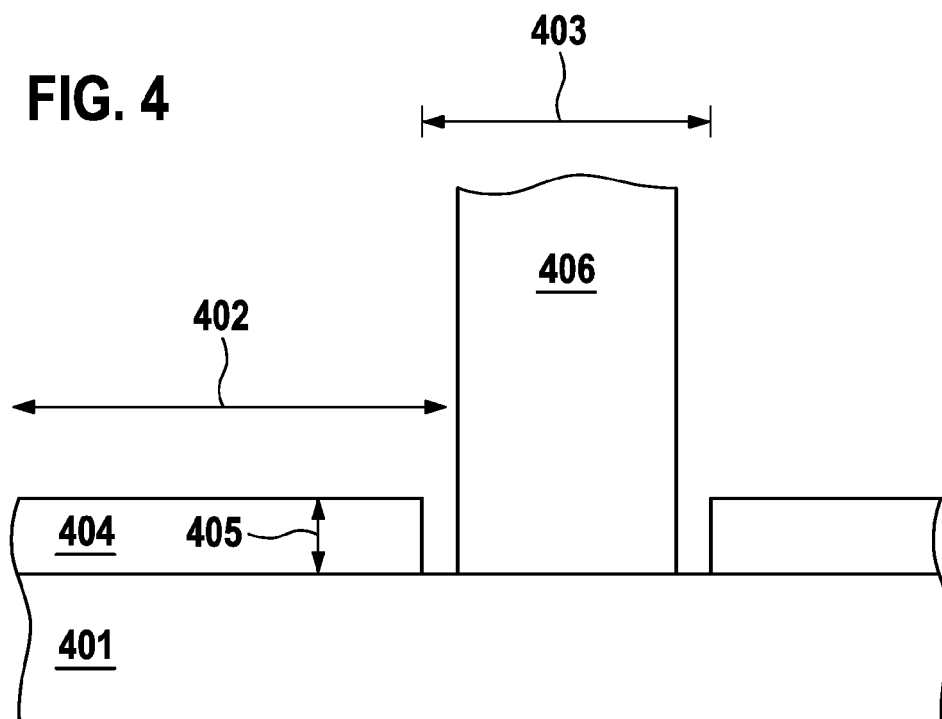
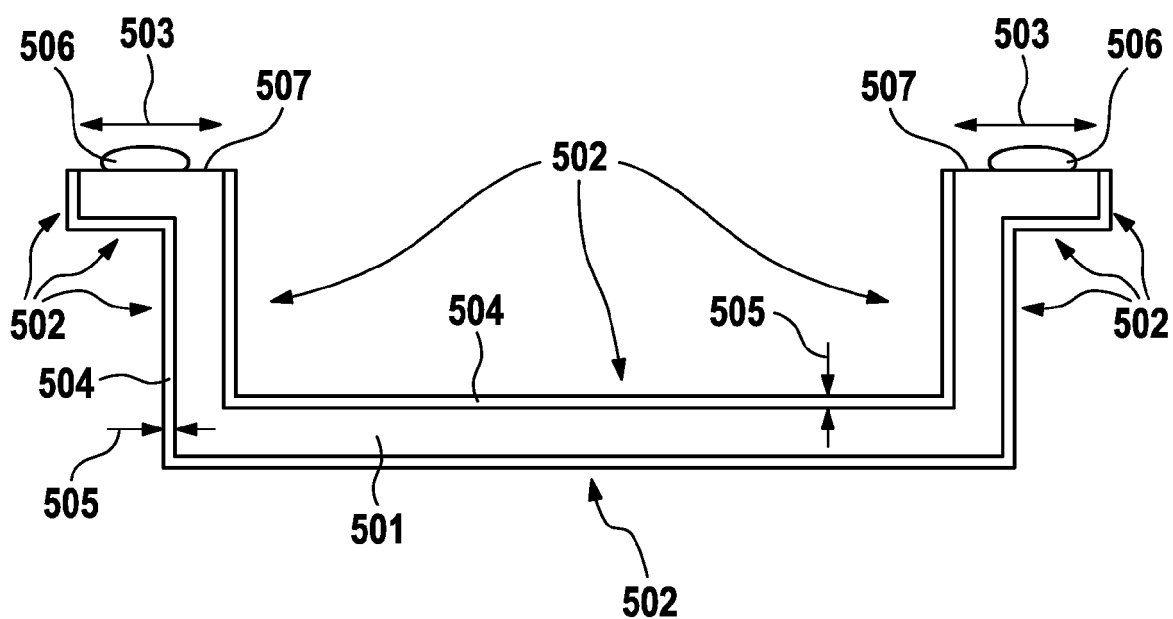


FIG. 5





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 16 17 5229

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 20 2008 010896 U1 (AHC OBERFLÄCHENTECHNIK GMBH [DE]) 23. Oktober 2008 (2008-10-23) * Zusammenfassung * * Ausführungsbeispiel 1 * * Anspruch 1 * * Absätze [0059], [0072], [0073] *	4,5	INV. C25D11/16 C25D11/02
A	EP 0 488 944 A1 (ALUSUISSE LONZA SERVICES AG [CH]) 3. Juni 1992 (1992-06-03) * Zusammenfassung * * Beispiel 1 *	1-3	
A	DE 10 2013 202246 B3 (BSH BOSCH SIEMENS HAUSGERÄTE [DE]) 5. September 2013 (2013-09-05) * Zusammenfassung * * Abbildung 2 * * Absätze [0010], [0013], [0028] *	1-3	
A	DE 10 2014 211366 A1 (KS KOLBENSCHMIDT GMBH [DE]) 18. Dezember 2014 (2014-12-18) * Zusammenfassung * * Anspruch 20 * * Absatz [0069] *	1-3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 10. November 2016	Prüfer Lange, Ronny
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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 16 17 5229

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-11-2016

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 202008010896 U1	23-10-2008	KEINE	
EP 0488944 A1	03-06-1992	CH 682327 A5 EP 0488944 A1	31-08-1993 03-06-1992
DE 102013202246 B3	05-09-2013	DE 102013202246 B3 EP 2746431 A2 ES 2470865 A1	05-09-2013 25-06-2014 24-06-2014
DE 102014211366 A1	18-12-2014	CN 105431624 A DE 102014211366 A1 EP 3008317 A1 US 2016138516 A1 WO 2014198896 A1	23-03-2016 18-12-2014 20-04-2016 19-05-2016 18-12-2014

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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 4326430 A1 [0004]
- DE 102006051709 A1 [0005]
- DE 102013110659 A1 [0005]