



(11) **EP 3 719 181 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
07.10.2020 Patentblatt 2020/41

(51) Int Cl.:
C25D 11/02 (2006.01) **C25D 11/04** (2006.01)
C25D 11/30 (2006.01) **C25D 21/12** (2006.01)
C25D 11/08 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **20168188.9**

(22) Anmeldetag: **06.04.2020**

(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:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Eloxalwerk Ludwigsburg Helmut Zerrer GmbH**
71642 Ludwigsburg-Neckarweihingen (DE)

(72) Erfinder:
• **Die Erfinder haben auf ihr Recht verzichtet, als solche bekannt gemacht zu werden.**

(30) Priorität: **05.04.2019 DE 102019108982**

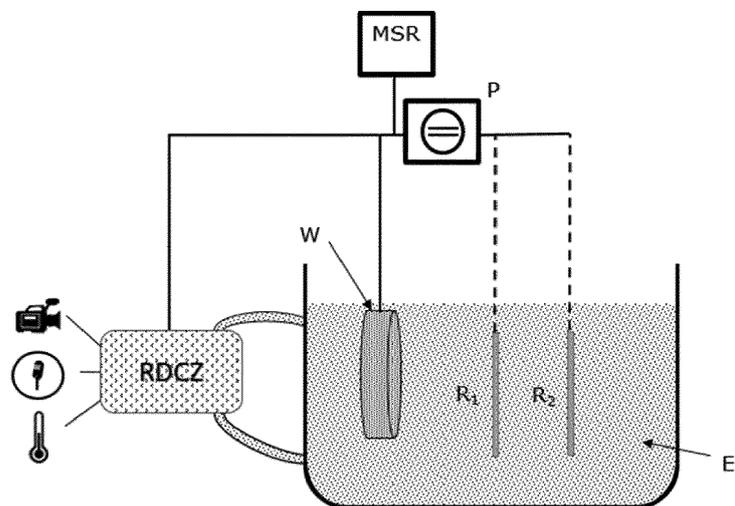
(74) Vertreter: **Jeck, Anton**
Jeck, Fleck & partner mbB
Patentanwälte
Klingengasse 2
71665 Vaihingen/Enz (DE)

(54) **VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG EINER THERMISCH RELAXIERTEN OXIDSCHICHT UND OXIDSCHICHT**

(57) Es wird ein Verfahren zur Erzeugung einer thermisch relaxierten Oxidschicht auf einer Oberfläche eines Materials mittels eines elektrolytischen Oxidationsprozesses, wobei die Energie, die für den Oxidationsprozess benötigt wird, pulsweise zugeführt wird, und eine mittels

dieses Verfahrens hergestellte Oxidschicht vorgeschlagen, wobei ein Energiepuls aus drei Phasen, nämlich Anfangsphase, Mittelphase und Endphase, besteht und die Energiezuführung zumindest in der Mittelphase entladungsfrei erfolgt.

Fig. 1



EP 3 719 181 A2

Beschreibung**Stand der Technik**

5 **[0001]** Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Erzeugung einer thermisch relaxierten Oxidschicht und einer mittels dieses Verfahrens hergestellte Oxidschicht. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Erzeugung einer oxidischen, in spezieller Ausprägung einer ultrafeinen keramischen Beschichtung auf der Oberfläche von Leichtmetallen durch phasengezielte thermisch relaxierte Oxidschichten (PTO). Diese finden Anwendung in allen Branchen, vorzugsweise im Bereich Maschinen-, Automobilbau und Luft- und Raumfahrttechnik. Insbesondere betrifft

10 die vorliegende Erfindung ein thermoelektrochemisches (thermooptisches oder akustisches) vorzugsweise multifunktionales Pulsmanagement für phasengezielte thermisch relaxierte Oxidschichten, insbesondere auf Ventilmetalen.

[0002] Oxidhydratische Schichten können mittels anodischer Polarisierung auf Leichtmetalloberflächen erzeugt werden. Hierbei entstehen die Schichten über eine Barrierschicht an der zu beschichtenden Oberfläche, bei der das Grundmaterial im üblicherweise sauren Elektrolyten oxidiert wird.

15 **[0003]** Harte, keramische Schichten können mittels PEO (Plasmaelektrolytische Oxidationsprozesse) aufgrund von Umwandlungen an einer Leichtmetalloberfläche erzeugt werden. Hierbei entstehen die Schichten über Funkenentladung, also gerade nicht wie erfindungsgemäß entladungsfrei, an der zu beschichtenden Oberfläche, bei der das Grundmaterial aber auch Reaktionsprodukte des Elektrolyten aufgeschmolzen werden, wodurch eine kristalline oder teilkristalline Keramikoberfläche entstehen kann.

20 **[0004]** In mehreren aus der Patentliteratur bekannten Schriften (WO 2010/112914 A1, CN 101275263 B, WO 2012/107754 A2) und auch durch wissenschaftliche Publikationen (Lu et al. 2016; Barati Darband et al. 2017; Li und Zhang 2017; Rehman und Koo 2016) wurden PEO (Plasmaelektrolytische Oxidationsprozesse) Prozesse beschrieben. Vordergründig werden hier hohe Schichtbildung und hohe Umwandlungsgeschwindigkeiten beschrieben. Manche Prozesse eignen sich für eine Anzahl an gängigen Aluminiumlegierungen (z.B. Al Bosta et al. 2013). Einige Prozesse beschreiben auch Schichtbildungen auf Magnesium (Barati Darband et al. 2017) und Titan (Li und Zhang 2017) sowie deren Legierungen.

[0005] Bei den bekannten Prozessen werden meist symmetrische Stromformen (Sinus-, Rechteck- oder Trapezsignal) verwendet, und versucht, schnell hohe Schichtdicken zu erreichen.

30 **[0006]** Die DE 10 2016 201 951 A1 betrifft die Beschichtung von Hybridbauteilen. Insbesondere aus den Abs. 18 und 19 geht hervor, dass nicht eine Modulation verschiedener Strom und Spannungsamplituden vorgenommen wird, sondern lediglich eine hintereinander geschaltete Kombination derselben stattfindet.

[0007] Diese Druckschrift ist so zu verstehen, dass zunächst eine erste Stromart verwendet wird, dann eine zweite Stromart und diese beiden Stromarten während des Gesamtbeschichtungsprozesses dadurch in Kombination vorliegen, nämlich erst die eine und an die andere.

35 **[0008]** Eine überlagerte Kombination von Energie-/Stromarten, wie sie bevorzugt nach der vorliegenden Erfindung beschrieben ist, welche zu einem modulierten Energiepuls führt, geht aus der DE 10 2016 201 951 A1 nicht hervor

[0009] Alle beschriebenen Prozesse stoßen mit der Rauheit oder der Dichte der gebildeten Schicht früh an Grenzen, die die großflächige Anwendung einschränken (Gao et al. 2017). Mikrokanäle, die sich unweigerlich bei der abrupten Entladung im Plasma bilden, sind Störstellen oder Einfallstore für korrosive Medien und deren Angriff. Selbst eine ansonsten gute Schutzschicht oxidischer oder keramischer Natur wird durch so geartete Fehlstellen oder Porositäten eingeschränkt.

40 **[0010]** In der Veröffentlichung (Rehman und Koo 2016) wird z.B. versucht mit besonders hohen Schichtstärken diese Defizite zu kompensieren. Weitere Kompensationsmöglichkeiten stellen auch Einlagerungen von Partikeln in der Schicht dar (Blawert et al. 2011; Nasiri Vatan 2016). Umfangreiche Korrosionsuntersuchungen (Grabowski 2016) zeigen jedoch die schnell erreichten Grenzen auf.

[0011] Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Erzeugung einer Oxidschicht und eine mittels dieses Verfahrens hergestellte Oxidschicht bereitzustellen, durch die die Nachteile des Standes der Technik überwunden werden.

50 **Die Erfindung und ihre Vorteile**

[0012] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Erzeugung einer Oxidschicht mit den Merkmalen des Anspruchs 1 haben demgegenüber den Vorteil, dass beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Erzeugung einer Oxidschicht auf einer Oberfläche eines Materials mittels eines elektrolytischen Oxidationsprozesses, die Energie, die für den Oxidationsprozess benötigt wird, pulsweise zugeführt wird, wobei ein Energiepuls aus drei Phasen, nämlich Anfangsphase, Mittelphase und Endphase, bestehen kann und, vorzugsweise zumindest in der Mittelphase, also im Bereich eines Energiemaximums eines Energiepulses, der Oxidationsprozess entladungsfrei, also frei von spontaner und/oder unkontrollierter Entladung erfolgt, bevorzugt im Wesentlichen entladungsfrei, und in Folge dessen thermisch relaxiert erfolgt.

[0013] Thermisch relaxiert kann in diesem Zusammenhang bedeuten, dass der Oxidationsprozess ohne oder mit nur wenigen Temperaturspitzen durch (unkontrollierte) Entladung zwischen Werkstück und Elektrode erfolgt.

[0014] Nach einer bevorzugten Ausführungsform kann die erfindungsgemäß entladungsfreie Oxidation frei von unkontrollierter Blitzentladung sein.

[0015] Entladungsfrei kann sich insbesondere auf eine spontane und/oder unkontrollierte Entladung, insbesondere eine Blitzentladung beziehen. Eine Blitzentladung kann insbesondere optisch/visuelle Effekte und/oder einen Lichtbogen-/Blitzüberschlag zwischen dem zu beschichtenden Werkstück und Elektrode aufweisen. Eine entladungsfreier Oxidationsprozess kann daher erfindungsgemäß frei von optisch/visuelle Effekte und/oder einen Lichtbogen-/Blitzüberschlag zwischen dem zu beschichtenden Werkstück und Elektrode sein.

[0016] Die zur Beschichtung bereitgestellte Energie/Spannung kann dem Betrag nach somit unterhalb der, vorzugsweise visuellen, Funkenbildung (zwischen Werkstück und Elektrode) während des elektrolytischen Oxidationsprozesses bereitgestellt sein.

[0017] Sollte zu Beginn des Prozesses beispielsweise ein starker Anstieg der Energie / der Spannung erfolgen, können gegebenenfalls initial, also anfänglich vereinzelt Entladungen im oben beschriebenen Sinne auftreten. Spätestens jedoch, wenn eine solche anfängliche Beschichtungsdauer überschritten wird, also eine anfängliche Oxidschicht bereitgestellt ist, kann durch die gebildete Oxidschicht ein Widerstand bereitgestellt sein, der das Einstellen einer kontrollierten, entladungsfreien Verfahrensführung ermöglichen kann.

[0018] Insbesondere nach Ausbildung dieser ersten/initialen Oxidschicht kann eine weitere Ausbildung der Oxidschicht, insbesondere bis zum Erreichen der finalen, gewünschten Schichtdicke in diesem Sinne entladungsfrei erfolgen. Dieses Erfordernis kann materialspezifisch sein.

[0019] Diese Erläuterungen sollen helfen zu verstehen, dass es insbesondere in Abhängigkeit vom zu beschichtendem Material aufwändig sein kann (spontane) Entladungen zwischen Werkstück und Elektrode zu Beginn des Beschichtungsprozesses zu vermeiden. Zumindest ein wesentlicher Teil der Beschichtung kann dennoch entladungsfrei gebildet werden, was eine besonders niedrige Porosität am beschichteten Werkstück bereitstellen kann.

[0020] Bevorzugt werden zumindest 50%, 60%, 70%, 80% oder mehr als 90% der Bearbeitungsdauer (Beschichtungszeit), bezogen auf die gewünschte Schichtdicke, und/oder der zu erzeugenden Beschichtungsdicke entladungsfrei durchgeführt.

[0021] Die gebildete Schichtdicke pro Zeit kann sowohl in-situ als auch ex-situ (Vorversuche) bestimmt werden. Im Rahmen einer entladungsfreien Verfahrensführung wie voranstehend beschrieben, lassen sich so Schichtdicke und/oder Qualität besonders verlässlich über die Beschichtungsdauer und angelegte Spannung/Energie (insbesondere über dessen Modulation) einstellen. Eine besonders niedrige Energie/Spannung kann dabei eine besonders niedrige Porosität begünstigen.

[0022] Die tatsächlich anzulegende Spannung/Energie kann stark materialabhängig sein, weswegen eine geeignete Spannung/Energie für ein (im Wesentlichen) entladungsfreies Beschichtungsverfahren beispielsweise durch Vorversuche für die jeweilige Beschichtung ermittelt werden kann.

[0023] Die so erzeugten keramischen Schichten dienen dem Verschleiß- und Korrosionsschutz von Leichtmetalloberflächen.

[0024] Dabei kann in jeder Phase die Energiezuführung separat geregelt und/oder moduliert werden. Die Mittelphase kann kurz aber auch lang sein, sie kann aber auch gegen Null gehen, so dass der Energiepuls dann praktisch nur noch aus der Anfangsphase und einer Endphase besteht.

[0025] Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Material ein Metall. Das kann beispielsweise ein Leichtmetall oder ein Ventilmaterial sein.

[0026] Zweckmäßigerweise kann es vorgesehen sein, dass auch während der Anfangsphase und/oder in der Endphase eines Energiepulses eine Beschichtung, also der Oxidationsprozess, (visuell/optisch) entladungsfrei, zumindest jedoch im Wesentlichen entladungsfrei, erfolgt.

[0027] Erfindungsgemäß wurde festgestellt, dass durch das Auftreten von Entladungen auf der zu beschichtenden Oberfläche lokale Überhitzungen des Materials auftreten kann, was ein unkontrolliertes Wachstum der Oxidschicht begünstigen kann. Dieses unkontrollierte Wachstum, welches in Form von Mikrovolkanen auf der Oberfläche des zu beschichtenden Werkstücks erfolgen kann, begünstigt eine unvorteilhafte Porenbildung in der Oxidschicht.

[0028] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich alle gängigen Al-, Mg-, Ti-, Knet- und Gusslegierungen beschichten. Ebenso lassen sich damit Bauteile mit komplexer Geometrie und/oder großen Flächen ($> 1 \text{ m}^2$), vorzugsweise 8 m^2 , beschichten. Selbstverständlich lassen sich damit auch Bauteile mit Flächen $< 1 \text{ m}^2$ beschichten.

[0029] Nach einer bevorzugten Weiterbildung der vorliegenden Erfindung ist es vorgesehen, dass während des Oxidationsprozesses (dem Werkstück) eine Mehrzahl von Energiepulsen zugeführt werden, von welchen zumindest ein Puls, bevorzugt eine Mehrzahl oder alle Pulse, insbesondere in dessen/deren Mittelphase, moduliert wird/werden (Abweichung von einem sinusförmigen Verlauf und/oder Form, welche als halbes Trapez und/oder disruptive digitale Form ausgebildet sein kann und/oder Modulation der maximalen Energie eines Pulses gegenüber einem anderen). Bevorzugt werden die einzelnen Energiepulse bedarfsgerecht moduliert. Diese Modulation kann auf einer Rückkoppelung mit einer

sensorischen Überwachung der entstehenden Oxidschicht und/oder dessen Temperatur beruhen. Sollte beispielsweise eine zu hohe Temperatur an dem Werkstück festgestellt werden, welche als Indiz für eine bevorstehende Entladung gesehen werden kann, kann durch Modulation, insbesondere in der Mittelphase eines Energiepulses dieser angepasst werden, die Temperatur des Werkstücks zu senken.

[0030] Durch eine Modulation eines Energie- beziehungsweise Spannungspulses kann, insbesondere in der Mittelphase, also im Bereich des Energiemaximums, kontrolliert eine Störung der (regelmäßigen) Form des Pulses, welche als halbes Trapez und/oder disruptive (z.B. gestörte) digitale Form (z.B. Fig. 2a bis 3b) ausgebildet sein kann, bereitgestellt werden. Diese Störung kann beispielsweise in Form von einem oder mehreren lokalen Maxima, insbesondere im Bereich der Mittelphase, erfolgen. Durch die Modulation kann demnach ein Energiepuls mit mehr als einem (lokalen) Maximum bereitgestellt werden. Diese lokalen Maxima können sich von 2 individuellen Pulsen dadurch unterscheiden, dass das zwischen ihnen liegende lokale Minimum nicht dem globalen Minimum (Energie im Bereich von annähernd 0 oder weniger als 20%) entspricht. Insbesondere kann das lokale Minimum oder die mehreren lokalen Minima 0,1 % bis 10 % unterhalb der einzelnen lokalen Maxima liegen. Ein lokales Minimum kann somit bevorzugt dem Betrag nach 90 % bis 99,9 % der maximalen Energie eines Energiepulses aufweisen.

[0031] Weiterhin kann eine Modulation eines Energiepulses einer Entladung, insbesondere einem Entladungsblitz, zwischen Werkstück und Elektrode während des Oxidationsprozesses vorbeugen. Dies kann selbst dann ermöglicht sein, wenn die Energie des Energiepulses beziehungsweise eine korrespondierende angelegte Spannung der Höhe nach ausreichend wäre, eine Entladung am Werkstück zu provozieren.

[0032] Insbesondere durch Modulation, vorzugsweise in der Mittelphase, also im Bereich eines Energie- beziehungsweise Spannungsmaximums des Pulses, kann eine entladungsfreie Annäherung in den für eine Oxidation notwendigen Energiebereich/Spannungsbereich ermöglicht sein.

[0033] Ein notwendiger Energiebereich kann eine materialabhängige Aktivierung-/oder Anschubenergie für den Oxidationsprozess sein, welche um eine auf die Grundform des Energiepulses/Spannungspulses aufmodulierte zusätzliche Energie (oder Spannung) ergänzt ist. Die aufmodulierte zusätzliche (auch negative) Energie/Extraspannung kann dabei bevorzugt im einstelligen Prozentbereich des eigentlichen Energiepulses/Spannungspulses liegen. Besonders bevorzugt liegt sie unterhalb von 15% des eigentlichen Energiepulses.

[0034] Nach einer zusätzlichen vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Energiezuführung über Spannung und/oder Stromdichte variiert. Dabei kann die Spannung konstant gehalten und die Stromdichte reguliert werden oder umgekehrt. Selbstverständlich könnte auch die Spannung und die Stromdichte zeitgleich variiert werden.

[0035] Zweckmäßigerweise kann es vorgesehen sein, dass von der Mehrzahl an Energiepulsen, insbesondere deren Mittelphasen, zumindest zwei, vorzugsweise eine Mehrzahl individuell moduliert werden, sich also in Ihrer Modulation und/oder maximalen Energie unterscheiden. Eine Modulation der Energie beziehungsweise der Spannung kann an einzelnen Pulsen oder Gruppen von Pulsen bedarfsgerecht erfolgen. Dabei können die Modulationen der einzelnen Pulse untereinander unterscheidbar sein, also unterschiedliche Werte aufweisen.

[0036] Nach einer zusätzlichen vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens weist mindestens ein Energiepuls eine anodische, kathodische und/oder bipolare Polarisierung auf.

[0037] Nach einer bevorzugten Weiterbildung der vorliegenden Erfindung kann es vorgesehen sein, dass die Energie für den Oxidationsprozess einer angelegten Spannung und/oder ein Energiepuls einer Spannungsamplitude mit entsprechender Anfangsphase, Mittelphase und Endphase entspricht.

[0038] Ein Energiepuls kann somit einem Spannungspuls korrespondierender Amplitude (Energie) entsprechen.

[0039] Eine Modulation kann einer Überlagerung von mindestens zwei Energiepulsen oder Spannungsamplituden entsprechen. Besonders bevorzugt sind 2, 3 oder bis zu 5 Überlagerungen für eine Modulation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren denkbar.

[0040] Nach einer zusätzlichen vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens weist mindestens ein Energiepuls eine asymmetrische Signalform auf.

[0041] Nach einer zusätzlichen vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens weist mindestens ein Energiepuls eine ansteigende Flanke in der Anfangsphase auf und eine absteigende Flanke in der Endphase auf, wobei die ansteigende Flanke des Energiepulses eine andere Steigung aufweist als die absteigende Flanke des Energiepulses oder weist mindestens ein Energiepuls eine absteigende Flanke in der Anfangsphase auf und eine ansteigende Flanke in der Endphase auf, wobei die absteigende Flanke des Energiepulses eine andere Steigung aufweist als die ansteigende Flanke des Energiepulses. Somit sind sowohl positive als negative Signalverläufe denkbar.

[0042] Nach einer zusätzlichen vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens weisen mindestens zwei Energiepulse identische Signalformen auf. Dabei kann es sich z. B. um zwei oder mehr hintereinander folgende Energiepulse handeln. Auch eine periodische Wiederholung der Energiepulse mit identischer Signalform ist denkbar.

[0043] Nach einer zusätzlichen vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens weisen mindestens zwei Energiepulse verschiedene Signalformen auf. Dabei kann es sich z. B. um zwei oder mehr hintereinander folgende Energiepulse handeln. Auch eine periodische Wiederholung der Energiepulse, die eine verschiedene Signalform auf-

weisen ist denkbar.

[0044] Nach einer zusätzlichen vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens weisen mindestens zwei Energiepulse zueinander symmetrische Signalformen auf. Dabei kann es sich z. B. um zwei oder mehr hintereinander folgende Energiepulse handeln, wobei die Signalform beispielsweise jeweils an einer Spiegelachse, oder einem Spiegelpunkt gespiegelt wird. Auch eine periodische Wiederholung der Energiepulse, die eine zueinander symmetrische Signalform aufweisen ist denkbar.

[0045] Nach einer zusätzlichen vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Energiezuführung und/oder das Wachstum der Oxidschicht während des Oxidationsprozesses mittels mindestens eines Sensors überwacht. Ein genaues Monitoring des gesamten Oxidationsprozesses ist damit möglich.

[0046] Nach einer diesbezüglichen vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der mindestens eine Sensor ein optischer Sensor, ein akustischer Sensor oder ein Temperatursensor. Selbstverständlich ist auch eine Kombination verschiedener Sensoren denkbar.

[0047] Nach einer weiteren diesbezüglichen vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Energiezuführung während des Oxidationsprozesses abhängig von mindestens einem Messwert, der mittels des mindestens einen Sensors ermittelt wird, variiert. Dadurch ist eine Automatisierung des Oxidationsprozesses denkbar, wobei die Energiezuführung arbiträr und messwertabhängig gesteuert wird.

[0048] Nach einer zusätzlichen vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird auf mindestens einen Energiepuls zumindest phasenweise mindestens ein weiteres Energiesignal aufmoduliert. Dadurch können beispielsweise in der Mittelphase, auf die Signalform arbiträre Peaks aufmoduliert werden. Es kann sowohl der gesamte Energiepuls als auch einzeln die Anfangsphase, Mittelphase und Endphase separat oder in Kombination moduliert werden.

[0049] Die erfindungsgemäße Oxidschicht, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, bestehend aus einer auf einer Oberfläche eines Materials angeordneten Barrierschicht, einer auf der Barrierschicht angeordneten inneren Schicht und einer auf der inneren Schicht angeordneten äußeren Schicht, hat demgegenüber den Vorteil, dass die Oxidschicht eine Gesamtschichtdicke von 0,5 - 500 μm aufweist.

[0050] Nach einer diesbezüglichen vorteilhaften Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Oxidschicht weist die Barrierschicht eine Dicke von bis zu 2 μm auf.

[0051] Nach einer zusätzlichen vorteilhaften Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Oxidschicht weist die äußere Schicht maximal 10 % der Gesamtschichtdicke aufweist.

[0052] Mit dieser Erfindung wird eine signifikante Verbesserung des Korrosionswiderstandes der durch den PEO-Prozess erzeugten keramischen Schutzschicht erreicht. Das vorgestellte Verfahren ist auch auf verschiedenste Knet- und Guss-Legierungen von Aluminium, Magnesium und Titan übertragbar sowie anwendbar und führt zu Schichten, die effizient, dünn und glatt sind, sowie eine homogene Morphologie gewährleisten. Das vorgestellte Verfahren eignet sich ebenso zur Erzeugung oxidhydratischer Schichten. Oxidhydratische Schichten können mittels anodischer Polarisierung auf Leichtmetalloberflächen erzeugt werden. Hierbei entstehen die Schichten über eine Barrierschicht an der zu beschichtenden Oberfläche, bei der das Grundmaterial im üblicherweise sauren Elektrolyten oxidiert wird.

[0053] Dieses wird durch eine völlig neuartige und präzise Verfahrenssteuerung (Prozesssteuerung) erreicht, die die seitherigen Schwächen und Mängel im Oxidations- und PEO-Prozess nahezu eliminieren. Dabei liegt ein besonderes Augenmerk auf der Maßgabe, den Oxidationsprozess bei definierter Temperatur durchzuführen bzw. Temperaturspitzen zu vermeiden. Erfindungsgemäß wurde festgestellt, dass es dafür von Vorteil ist, wie voranstehend beschrieben den Oxidationsprozess entladungsfrei oder im wesentlichen entladungsfrei durchzuführen.

[0054] Mit der nachfolgend beschriebenen Erfindung (Innovation) wird eine signifikante Verbesserung des Korrosionswiderstandes dargestellt. Die wesentliche innovativ umgesetzte Idee besteht in der gezielten Energieführung und der präzisen Energiedeposition am Reaktionsort der Phasengrenze Metall / Metalloxid. Mit der legierungs- und schichtspezifischen, der Prozessreife entsprechenden exakt angepassten Energiedosis und Reaktionsgeschwindigkeit (Dynamik der Reaktion) erfolgt die phasengezielte thermisch relaxierte (thermorelaxierte) Oxidschichtbildung. Die gezielte Steuerung der Umwandlung von z.B. der oxidhydratischen Form in die keramischen Oxidformen ist wesentlicher Bestandteil der Erfindung. Bevorzugt findet keine direkte Reaktion zwischen Metall und anwesendem Sauerstoff statt. Weiterhin wird durch gezieltes Prozessmonitoring - Art der Plasmaentladung und Größe bzw. Intensität und Energie der Entladung - dynamisch über die **AME** (Anfang-Mitte-Ende) Phasen des Prozesses die positiv bildende Schichtwachstumsdynamik und Kinetik aufrechterhalten. Mit gezielter und hochdynamischer Änderung der Energie über die Spannung in Verbindung mit der wirkenden Stromdichte (effektive Stromdichte) werden jegliche schädliche Nebenreaktionen vermieden bzw. stark reduziert.

[0055] Durch ein hocheffizientes innovatives Monitoring wird der schnelle und dynamische Prozess in situ überwacht und geregelt. Vorzugsweise dient mindestens eine **RDCZ** (Referenz Detektor Controller Zelle) zur hochdynamischen Beobachtung der Plasmareaktion. Wichtig ist, dass die RDCZ die Zelle, in der der Beschichtungsprozess abläuft, abbildet. Hierzu liegt die gleiche Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten wie auch die gleiche Probenlegierung (beispielsweise Al, Mg oder Ti) an. So können mit der RDCZ schnelle und präzise Ereignisse detektiert und nach Auswertung zur

Regelung umgesetzt werden. Über den angekoppelten MSR (Mess-Steuer-Regel) Baustein kann das eigentlich zu veredelnde Batch gesteuert werden (siehe Fig. 1).

[0056] Das wesentlich Neue an der Erfindung ist insbesondere:

- 5 - asymmetrische komplexe arbiträre Energieführung über Spannungs- und/oder Stromdichtesignale (bipolar); ansteigende Flanke und absteigende Flanke mit unterschiedlicher Steigung
- asymmetrische komplexe arbiträre Energieführung über Spannungs- und/oder Stromdichtesignale (bipolar) zur dichten und dynamischen Oxidformierung
- 10 - angepasste hochflexible und hochdynamische in situ MSR-Technik (MSR-Verfahren) zur Vermeidung von Überschussreaktion und schädlichen Nebenreaktionen (Signale abhängig von detektierten Ereignissen in RDCZ)
- prozessreife und prozessdynamische Beobachtung und Regelung der Oxidbildung; Anfang, Mitte, Ende je individuell steuerbar
- basispolarisierte anodische und/oder bipolare (anodisch/kathodisch) additive Pulsgenerierung
- additives asymmetrisches Pulsmanagement; Aufmodulation auf dem Spannungsplateau (Mittelfase)
- 15 - Spannungsanstieg in der Regel sehr langsam und nicht entsprechend dem Spannungsabfall
- Stromdichteanstieg in der Regel sehr langsam und nicht entsprechend dem Stromdichteabfall
- arbiträre basispolarisierte Energieführung
- AME-Führung der Energie:
 - 20 o Spannungs- und Stromdichteparameter über den Prozessverlauf, also über die Oxidformierung, dynamisch geführt
 - o gezielte Anpassung der Energiepulsmuster und Anstiegs- bzw. Abfallgeschwindigkeiten an die Oxidprozessreife bzw. an die spontane Phasenumwandlung
- 25 - legierungsspezifische Ausführung der beschriebenen AME-Energie-Führung
- gezielt höhere α - oder γ - Al_2O_3 Aluminiumoxidanteile durch oxidphasenspezifische Umwandlung

[0057] Die hier beschriebene Technik kann zur Bildung von oxydischen und/oder keramischen Schichten auf Leichtmetallen angewandt werden. Dabei erfolgt eine legierungs- und elektrolytabhängige dynamische, dem Prozess angepasste Regelung, sodass der Schichtbildungsprozess für auch auf bislang schwierig zu veredelnden Legierungen zu homogenen, feinkörnigen und geschlossenen Schichten führt.

[0058] Durch die präzise und gezielte Energieführung eignet sich das Verfahren für eine Vielzahl von Elektrolyten. Es gibt keine Einschränkungen seitens des pH-Werts oder der enthaltenen Stoffe. Saure und alkalische Elektrolyte führen mit dieser Ansteuerung zu deutlich verbesserten Schichten. In besonderer Weise können die Vorzüge dieser Erfindung in niedriger Konzentration beobachtet werden. Bei diesen Konzentrationen können besonders hohe Energiedichten und korrespondierende Stromdichten (deutlich größer als $10 A/dm^2$) hilfreich für die gezielte PTO angewendet werden. Die umweltfreundlichen niedrigen Stoffkonzentrationen im Elektrolyt ermöglichen eine breitere Energiebande für den Prozess.

[0059] Mit dem beschriebenen Verfahren lassen sich z.B. sehr dichte und korrosionsschützende Schichten auf Aluminium und dessen Legierungen darstellen. Ein Elektrolyt könnte 1-4 g/l Alkalimetallhydroxid und bis zu 15 g/l Silicat enthalten. Die Anwesenheit von Alkalipyrophosphat mit bis zu 20g/l hat sich ebenfalls als hilfreich gezeigt.

[0060] Durch die gezielte thermisch relaxierte Oxidation können die Schichten hinsichtlich Dichte (schadhafte Nebenreaktionen wie z.B. exotherme elektrochemische Umwandlung von intermetallischen Phasen unterdrückt werden) und Phasen gezielt gesteuert werden. Bei den sehr geringen Energiedichten ($<10 A/dm^2$) werden primär Oxidhydratschichten gebildet, bei den hohen Energiedichten ($\gg 10 A/dm^2$) können z.B. bei Aluminiumsubstraten gezielt die α - und γ - Al_2O_3 -Phasen angereichert werden. Die Form des arbiträren Signals einerseits und die Polarisierung des Signals insgesamt werden hierfür gezielt eingesetzt.

[0061] Beispielhaft sind in der nachfolgenden Tabelle die einzustellenden Verhältnisse für ein Signal, wie es in Fig. 2 dargestellt ist, aufgelistet.

50	Signal 1 a 1	schnell abfallende Sägezahn	rein positiv
	Spannung	40%	vorteilhaft bei dünnen Schichten
	Stromdichte i	30%	vorteilhaft bei niedrig legierten Schichten
55	Stromdichte A	80% von i	vorzugsweise bei hydrathaltigen Oxidschichte
	Stromdichte M	120% von i	

EP 3 719 181 A2

(fortgesetzt)

	Signal 1 a 1	schnell abfallende Sägezahn	rein positiv	
5	Stromdichte E	70% von i		
	Signalwiederholung	40% von SW		
	Signalwiederholung A	150% von SW		
	Signalwiederholung M	100% von SW		
	Signalwiederholung E	70% von SW		
10	RS (rising signal) von einem Zyklus	15%		
	FS (falling signal) von einem Zyklus	kleiner 1%		
15				
	Signal 1 a 3	schnell abfallender Sägezahn	basispolarisiert	
	Spannung	-63% bis +71%		vorteilhaft bei Gußlegierungen
20	Stromdichte i	-56% bis +59%		vorteilhaft für hohe Schichtbildungsraten
	Stromdichte A	78%		sehr wirtschaftlich
	Stromdichte M	120%		
25	Stromdichte E	68%		
	Signalwiederholung	22%		
	Signalwiederholung A	148%		
	Signalwiederholung M	98%		
	Signalwiederholung E	69%		
30	RS (rising signal) von einem Zyklus	12%		
	FS (falling signal) von einem Zyklus	0,8%		
	Verhältnis PS zu NS (positiv signal : negativ signal)	34%		
35				
	Signal 2 a	schell abfallender Sägezahn	mit Topsignal	
40	Spannung	-58% bis +61%		dicke Schichten
	Stromdichte i	-53% bis +48%		hochlegierte Legierungen
	Stromdichte A	79%		dichte und korrosionsschützenden Schichten
45	Stromdichte M	123%		
	Stromdichte E	70%		
	Signalwiederholung	24%		
	Signalwiederholung A	155%		
	Signalwiederholung M	100%		
50	Signalwiederholung E	73%		
	RS (rising signal) von einem Zyklus	11%		
	FS (falling signal) von einem Zyklus	0,9%		
	TSS (top signal on signal)	19%		
55	Verhältnis PS zu NS (positiv signal : negativ signal)	28%		

EP 3 719 181 A2

	Signal 2 a 2		
	Spannung	-34% bis +45%	
	Stromdichte i	-24% bis +63%	
5	Stromdichte A	88%	
	Stromdichte M	134%	
	Stromdichte E	85%	
	Signalwiederholung	19%	
10	Signalwiederholung A	122%	
	Signalwiederholung M	87%	
	Signalwiederholung E	77%	
	RS (rising signal) von einem Zyklus	26%	
	FS (falling Signal) von einem Zyklus	0,3%	
15	TSS (top signal on signal)	32%	
	Verhältnis PS zu NS (positiv signal : negativ signal)	43%	
20	Signal 3 a	hochaufgelöstes vollarbiträres Signal	bipolar
	Spannung	79%	
	Stromdichte i	45%	
	Stromdichte A	63%	
25	Stromdichte M	152%	
	Stromdichte E	83%	
	Signalwiederholung	41%	
	Signalwiederholung A	80%	
30	Signalwiederholung M	121%	
	Signalwiederholung E	132%	
	RS (rising signal) von einem Zyklus erster Teil des Signals	13%	
	FS (falling signal) von einem Zyklus erster Teil des Signals	0,5%	
	TSS (top signal on signal) erster Teil des signals	28%	
35	Verhältnis PS zu NS (positiv signal : negativ signal) erster Teil des Signals	22%	
	RS (rising signal) von einem Zyklus zweiter Teil des Signals	16%	
	FS (falling signal) von einem Zyklus zweiter Teil des Signals	0,6%	
40	TSS (top signal on signal) zweiter Teil des Signals zweiter Teil des Signals	35%	
	Verhältnis PS zu NS (positiv signal : negativ signal) zweiter Teil des Signals	26%	
45	Basistabelle		
	Spannung +/- 30 bis 1000V vorzugsweise +/- 750V	U soll 750V	
	Stromdichte +/- 3 bis 200A/dm² vorzugsweise 130 A/dm ²	i soll 130 A	
50	Frequenz 0,1Hz bis 8kHz vorzugsweise 3k Hz	Frequenz für Wiederholung soll 3200 Hz	
	Anstiegszeit des Signals ...% des Gesamtsignals		
	Abfalldauer des Signals ..% des Gesamtsignals		
	Basispolarisierung des Signals In % der Signalthöhe bis 80% vorzugsweise 20%		
55	Signal auf dem Signal in +/-% der Gesamtsignalthöhe +/- 60% vorzugsweise +/-25%		

[0062] Weitere Vorteile und vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung sind der nachfolgenden Beschreibung und der Zeichnung entnehmbar.

Zeichnung

5

[0063] Ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Gegenstands ist in der Zeichnung dargestellt und wird im Folgenden näher erläutert. Es zeigen

10

Fig. 1 ein hocheffizientes innovatives Monitoring (optische, akustische und Temperatursensoren) ermöglicht eine schnelle und dynamische Prozesssteuerung und -regelung: RDCZ mit Lichtsensor Lab (Farbe und Helligkeit der Ereignisse werden gemessen, IR Kamera (thermische Auswertung), Mikrofon (akustische Auswertung - Lautstärke, harmonische Schwingungen, Oberschwingungen), gleicher Elektrolyt (Bypass) und gleiche Strömungsgeschwindigkeit wie Batch. Batch-Behälter mit Ware (W) und mindestens einer Referenzelektrode (R_x),

15

Fig. 2 mögliche Signale der Energieführung während des Prozesses,
 Fig. 3 ein Bild der oxidhydratischen Oberfläche, wobei der linke Bildteil a) eine Oberfläche einer oxidhydratischen Oberfläche, wie sie derzeit am Markt erhältlich ist, und der rechte Bildteil b) eine im PTO-Verfahren erzeugten oxidhydratische Oberfläche zeigt,

20

Fig. 4 den grundsätzlichen Aufbau einer keramischen Schicht,
 Fig. 5 das Model, mit dem die Messdaten gefittet wurden,
 Fig. 6 die Fittingergebnisse der EIS-Messungen von PEO-Schichten auf Al EW6082 im Vergleich mit den entsprechenden Literaturwerten,

25

Fig. 7 die Fittingergebnisse der EIS-Messungen von PEO-Schichten auf Al EW7075 im Vergleich mit den entsprechenden Literaturwerten,
 Fig. 8 Ergebnisse der elektrochemischen Impedanzmessung von durch PTO erzeugten Schichten auf unterschiedlichen Magnesium-Legierungen,
 Fig. 9 die Fittingergebnisse der EIS-Messungen der PTO-erzeugten Schichten auf Mg-Legierungen im Vergleich mit entsprechenden Literaturwerten,

30

Fig. 10 mögliche Pulsformen, um keramische Schichten auf Aluminium zu erzeugen als Stand der Technik (entnommen aus (Hakimizad et al. 2018)),
 Fig. 11 ein mögliches Spannungssignal zur Erzeugung von PEO-Schichten auf Titan als Stand der Technik (entnommen aus (Zhang et al. 2011)) und
 Fig. 12 den Verlauf des Reibungskoeffizienten von den hier vorgestellten neuartigen PTO-Schichten auf Mg-Legierungen.

35

Beschreibung des Ausführungsbeispiels

40

[0064] Fig. 1 zeigt ein hocheffizientes innovatives Monitoring (optische, akustische und Temperatursensoren), welches eine schnelle und dynamische Prozesssteuerung und -regelung ermöglicht: RDCZ, die als vorzugsweise Regelung nach Erstellung der Prozessparameter eine Option, aber keine permanente Notwendigkeit darstellt, mit Lichtsensor Lab (Farbe und Helligkeit der Ereignisse werden gemessen, IR Kamera (thermische Auswertung), Mikrofon (akustische Auswertung - Lautstärke, harmonische Schwingungen, Oberschwingungen), gleicher Elektrolyt (Bypass) und gleiche Strömungsgeschwindigkeit wie Batch. Batch-Behälter mit Ware (W) und mindestens einer Referenzelektrode (R_x).

[0065] Fig. 2 zeigt mögliche Signale der Energieführung während des Prozesses.

45

1a1 asymmetrischer anodischer Sägezahn

1a2 asymmetrischer bipolarer Sägezahn

50

1a3 asymmetrischer basispolarisierter Sägezahn

2a1 ontop top-head-modulierter asymmetrischer Sägezahn

2a2 anfangs ontop-spitzen top-head-modulierter asymmetrischer Sägezahn

55

2a3 end ontop-spitzen top-head-modulierter asymmetrischer Sägezahn

2b1 basispolarisierter ontop top-head-modulierter asymmetrischer Sägezahn

2b2 basispolarisierter anfangs ontop-spitzen top-head-modulierter asymmetrischer Sägezahn

2b3 basispolarisierter end ontop-spitzen top-head-modulierter asymmetrischer Sägezahn

5 3a hochaufgelöstes vollarbiträres phasenreaktives bipolares Signal

3b hochaufgelöstes vollarbiträres phasenreaktives anodisches doppel top-head Signal

Beispiel 1:

10 **[0066]** Mit einer Energiedichte von 55% ist eine dichte korrosionsverbesserte oxidhydratische 30 μm starke Schicht auf einer Al 2000er Legierung mit dem Signal 1a3 (asymmetrischer basispolarisierter Sägezahn) in 10 min erzeugt worden. Als Elektrolyt diente eine 10%ige Schwefelsäure. Das Ergebnis ist eine Oxidschicht mit völlig homogenem visuellem Erscheinungsbild.

15 **[0067]** Fig. 3 zeigt ein Bild der oxidhydratischen Oberfläche, wobei der linke Bildteil a) eine Oberfläche einer oxidhydratischen Oberfläche, wie sie derzeit am Markt erhältlich ist, und der rechte Bildteil b) die zuvor beschriebene, im PTO-Verfahren erzeugte oxidhydratische Oberfläche zeigt.

20 **[0068]** Um die Korrosionsbeständigkeit darzustellen und diese von den bestehenden Systemen abzuheben, sind für die nachfolgenden Beispiele elektrochemische Impedanzmessungen von durch PTO erzeugten Schichten auf unterschiedlichen Substraten durchgeführt worden. Die Messungen wurden durchgeführt in einer 0,1M NaCl-Lösung unter Verwendung einer Ag/Ag-Cl-Referenzelektrode und einer plattinierten Titan-Gegenelektrode. Hierbei wurde mit einer Amplitude von 10 mV im Frequenzbereich von 10^2 - 10^6 Hz um das freie Korrosionspotential gemessen.

25 **[0069]** Fig. 4 zeigt den grundsätzlichen Aufbau einer keramischen Schicht. Die Gesamtschicht besteht aus einer auf dem Substrat angeordneten, dünnen Barrierschicht, einer dichten keramischen inneren Schicht und einer äußeren, porösen Schicht.

30 **[0070]** Fig. 5 zeigt das Modell, mit dem die Messdaten gefittet wurden (Modell für die Simulation der EIS-Ergebnisse der PTO-Schichtsysteme). Dabei steht R_s für den Elektrolytwiderstand. Die gesamte Schicht wird in eine poröse äußere Schicht (pore) und eine kompakt geschlossene innere Schicht (inner) geteilt. Dabei ist das CPE ein "constant phase element", das die Kapazität einer Schicht abbildet, die Poren und/oder Unebenheiten aufweist. R steht jeweils für den Widerstand der Schichtanteile. Ähnliche oder gleiche Modelle für PEO-Schichten lassen sich in vielen Publikationen finden, wie z. B. in Ziyaei et al. 2017 und MINGO et al. 2018.

Beispiel 2:

35 **[0071]** Beispiel 2 zeigt die Keramisierung der Aluminiumlegierung 6082 (AlMgSi1) in Anwendung des hier beschriebenen neuen innovativen Verfahrens. Diese Probe 6082 PTO wurde mit dem Energieregime (Signal 3a - hochaufgelöstes vollarbiträres phasenreaktives bipolares Signal) in einem Elektrolyten der nachfolgenden Zusammensetzung hergestellt: 3g/l Alkalihydroxid und 10g/l Alkalisilicat sowie 10 g/l Alkalipyrophosphat. Die Gesamtdauer beträgt 7min und führt zu einer Schichtstärke von 38 μm .

40 **[0072]** Fig. 6 zeigt die Fittingergebnisse der EIS-Messungen von PEO-Schichten auf Al EW6082 (Fittingergebnisse der PTO-Schichten auf Al EW6082: links: im neuartigen PTO-Verfahren erzeugte Schicht, SoA: State-of-the-Art-Verfahren (hierbei wurde ein typisches Rechtecksignal angewendet, wie es derzeit in Publikationen und am Markt üblich ist (Aliramezani et al. 2017)), rechts: Literaturwerte der bestehenden Schichtsysteme (Ref. 4 (Barik et al. 2005), Ref. 5 (Liang 2013)) und Fig. 7 zeigt die Fittingergebnisse der EIS-Messungen von PEO-Schichten auf Al EW7075 (Simulationsergebnisse der PTO-Schichten auf Al EW7075: links: im neuartigen PTO-Verfahren erzeugte Schicht, SoA: State-of-the-Art-Verfahren, rechts: Literaturwerte der bestehenden Schichtsysteme (Ref. 6 (Hakimizad et al. 2018), Ref. 7 (Lee et al. 2011)). Hierbei wird deutlich, dass die im PTO-Prozess erzeugte Schicht zu einem um mehr als zwei Größenordnungen höheren Impedanzwert führt, als die am Markt und in der Literatur befindlichen Systeme, was zu einer enormen Steigerung des Korrosionswiderstandes führt. Dies ist auch an dieser Stelle wieder mit sehr niedrigen Kapazitätswerten verknüpft.

Beispiel 3:

55 **[0073]** Beispiel 3 sind PTO-Schichten auf den Magnesiumlegierungen AZ31, E-Form und AM50. Die Keramisierung in Anwendung des hier beschriebenen neuen innovativen PTO-Verfahrens wurde ebenso in einem alkalischen Elektrolyten, der die Komponenten Alkalihydroxid und Alkalisilicat sowie Alkalipyrophosphat enthält, hergestellt. Die Gesamtdauer beträgt 4 min und führt zu einer Schichtstärke von 27 μm . Diese Proben wurden mit dem Energieregime (Signal 2a2) beaufschlagt.

[0074] Die Prozessabschnittsdauer **AME** (Anfang Mitte Ende) des Gesamtprozesses war in diesen Beispielen

$$t_A = 16\% \cdot t_t \quad (t_A \dots \text{Dauer Anfangsphase und } t_t \text{ Gesamtdauer})$$

5

$$t_M = 52\% \cdot t_t \quad (t_M \dots \text{Dauer Mittenphase und } t_t \text{ Gesamtdauer})$$

10

$$t_E = 32\% \cdot t_t \quad (t_E \dots \text{Dauer Endphase und } t_t \text{ Gesamtdauer})$$

[0075] Messergebnisse dieses Beispiels sind in den Fig. 8 und 9 aufgezeigt.

[0076] Messergebnisse zu den Beispielen sind in den nachfolgenden Figuren erkennbar.

[0077] Fig. 8 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Impedanzmessung von durch PTO erzeugten Schichten auf unterschiedlichen Magnesium-Legierungen (EIS-Ergebnisse von PTO-Schichten auf unterschiedlichen Mg-Legierungen).

[0078] Deutlich zu sehen sind bei allen drei Messungen hohe Impedanzwerte am Niedrigfrequenzminimum, sowie breite Phasenspektren über den gesamten Frequenzbereich. Beide Eigenschaften lassen auf hohe Korrosionswiderstandsfähigkeit der Oberflächen schließen.

[0079] Fig. 9 zeigt die Fittingergebnisse der EIS-Messungen im Vergleich mit entsprechenden Literaturwerten (Fittingergebnisse der PTO-Schichten auf Mg-Substraten: links: im neuartigen PTO-Verfahren erzeugte Schichten; rechts: Literaturwerte der bestehenden Schichtsysteme (Ref. 1 (Lu et al. 2013), Ref. 2 (Lu et al. 2015), Ref 3 (Luca Pezzato 2015)). Dabei ist deutlich zu sehen, dass der Gesamtwiderstand (R_{sum}) auf allen drei PTO-beaufschlagten Legierungen sehr hoch liegt und somit für einen hohen Korrosionswiderstand steht. Deutlich wird auch, dass vor allem der innere Anteil der Schicht mit seinem Widerstand beiträgt. Weiterhin beinhaltet die Abbildung die Kapazitäten der beiden Schichtabschnitte. Die Kapazitäten zeigen insgesamt niedrige Werte, was ebenfalls dafür spricht, dass wenig bis keine Diffusion stattfindet, was der Morphologie der erzeugten Schichten entspricht, die eine niedrige Rauigkeit und nur sehr kleine Poren aufweisen.

[0080] Der Vergleich zu den Literaturwerten (Schichten, die im bisher üblichen Verfahren erzeugt wurden) lässt deutlich erkennen, dass die im PTO-Verfahren erzeugten Schichtsysteme zu einem Gesamtwiderstand (R_{sum}) führen, der um zwei Größenordnungen höher liegt. Die Kapazitätswerte steigen dementsprechend bei den am Markt üblichen Systemen, was auf die Porosität der Schichten und ihrer möglichen Wasseraufnahme zurückzuführen ist.

[0081] Fig. 10 zeigt mögliche, aus dem Stand der Technik bekannte, Pulsformen, um keramische Schichten auf Aluminium zu erzeugen. Die Abgrenzung zu den neuartigen PTO-Schichten liegt darin, dass im neuartigen PTO-Verfahren Pulssignale deutlich langsamer ansteigen (ansteigender A) und schneller, als z.B. in der oberen Abbildung, abklingen (schnell abfallendes E). Die im Stand der Technik zu beobachtenden Peaks beim Einschalten des Pulses sind unwillkürliche Systemereignisse und nicht, wie im PTO-Prozess gezielt angesteuerte ontop-spitzen-Modulierungen.

[0082] Fig. 11 zeigt ein mögliches Spannungssignal zur Erzeugung von PEO-Schichten auf Titan als Stand der Technik. Auch hier kann die Abgrenzung zu der Erzeugung der neuartigen PTO-Schichten klar mit dem hier senkrechten Anstieg des Spannungssignals erfolgen.

[0083] Die im neuartigen PTO-Verfahren erzeugten Schichten zeigen hervorragende tribologische Eigenschaften. Dies wird nachfolgend am Beispiel von dünnen PTO-Schichten (10 μm) auf der Magnesium-Legierung E-Form aufgezeigt:

Die tribologische Prüfung erfolgte in einem Pin-on-Disc-Test, wobei als statischer Partner eine 100Cr6-Kugel (\varnothing 6 mm) genutzt wurde. Die PTO-beschichteten Proben wurden oszillierend auf einer Strecke von 2,5 mm mit einer Frequenz von 0,6 Hz und einer Normalkraft von 4 N bewegt. Nach einer Gesamtstrecke von 80 m wurden die Proben analysiert.

[0084] Eine topographische Analyse der Proben vor dem Test ergab folgende Rauheitswerte:

- PTO auf E-Form - 2a1 (ontop top-head-modulierter assymetrischer Sägezahl): $R_a = 1,6 \mu\text{m}$,
- PTO auf E-Form - 3a (hochaufgelöstes vollarbitrarisches phasenreaktives bipolares Signal): $R_a = 1,0 \mu\text{m}$

[0085] Dadurch wird deutlich, dass mit dem Verfahren 3a noch wesentlich glattere Schichten erzeugt werden können.

[0086] Fig. 12 zeigt den Verlauf des Reibungskoeffizienten. Hier wird deutlich, dass nach einer kurzen Einlaufphase von rund 5 m der Reibungskoeffizient in beiden Fällen sehr stabil bleibt. Auch geht aus der Abbildung klar hervor, dass die im 3a-Verfahren erzeugte Schicht zu einem niedrigeren Reibungskoeffizienten führt.

[0087] Im Fall der PTO-Schicht auf E-Form mit 2a1 kann man ein leichtes Einglätten der Spitzen der Oberfläche erkennen, während die Topographie im Fall der im 3a-Verfahren erzeugten Schicht gar keine Einwirkungen der Verschleißprüfung erkennen lässt. Der Stand der Technik von PEO-Schichten auf Magnesium-Substraten lässt immer

schichtseitigen Verschleiß, erkennen (Li et al. 2011; Madhankumar et al. 2014; Nasiri Vatan 2016; White et al. 2016).

[0088] Insbesondere können somit die Kernansprüche (und/oder):

- Kurvenverlauf der Energieführung
- Entladungsfreie Oxidation (Thermo relaxiert)
- Dynamische Prozessführung über die Stadien Anfang - Mitte - Ende
- Umwandlung von substratnahe Oxidhydrat in Keramik
- RDCZ als vorzugsweise Regelung, die RDCZ ist nach Erstellung der Prozessparameter eine Option, keine permanente Notwendigkeit

Literaturverzeichnis

[0089]

Al Bosta, Mohannad M. S.; Ma, Keng-Jeng; Chien, Hsi-Hsin (2013): Effect of Anodic Current Density on Characteristics and Low Temperature IR Emissivity of Ceramic Coating on Aluminium 6061 Alloy Prepared by Microarc Oxidation. In: Journal of Ceramics 2013 (2), S. 1-14. DOI: 10.1155/2013/350931.

Aliramezani, Reihane; Raeissi, Keyvan; Santamaria, Monica; Hakimizad, Amin (2017): Characterization and properties of PEO coatings on 7075 Al alloy grown in alkaline silicate electrolyte containing $KMnO_4$ additive. In: Surface and Coatings Technology 329, S. 250-261. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.09.056.

Barati Darband, Gh.; Aliofkhaezraei, M.; Hamghalam, P.; Valizade, N. (2017): Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. In: Journal of Magnesium and Alloys 5 (1), S. 74-132. DOI: 10.1016/j.jma.2017.02.004.

Barik, R. C.; Wharton, J. A.; Wood, R.J.K.; Stokes, K. R.; Jones, R. L. (2005): Corrosion, erosion and erosion-corrosion performance of plasma electrolytic oxidation (PEO) deposited Al_2O_3 coatings. In: Surface and Coatings Technology 199 (2-3), S. 158-167. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.09.038.

Blawert, C.; HOCHE, D.I.; HUANG, Y.; LIANG, J. (2011): Process for Producing A Coating On The Surface Of A Substrate Based On Lightweight Metals By Plasmaelectrolytic Oxidation. Veröffentlichungsnr: DE102011007424.

Gao, Guangrui; Li, Ying; Li, Chaozhong; Hu, Dan; Li, Zhengxian; Xi, Zhengping (2017): Influence of $KMnO_4$ Concentration on Infrared Emissivity of Coatings Formed on TC4 Alloys by Micro-Arc Oxidation. In: Materials (Basel, Switzerland) 10 (11). DOI: 10.3390/ma10111301.

Grabowski, M. (2016): Leichtbau mit Magnesiumlegierungen im Automobilbau: Charakterisierung der korrosiven Belastung durch Streusalzkomponenten und Auslegung des Korrosionsschutzes. Dissertation, Erlangen.

Hakimizad, Amin; Raeissi, Keyvan; Santamaria, Monica; Asghari, Mahasta (2018): Effects of pulse current mode on plasma electrolytic oxidation of 7075 Al in Na_2WO_4 containing solution: From unipolar to soft-sparking regime. In: Electrochimica Acta 284, S. 618-629. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.07.200.

Lee, K.-M.; Jo, J. O.; Lee, E. S.; Yoo, B.; Shinz, D. H. (2011): Incorporation of Carbon Nanotubes Into Oxide Layer on 7075 Al Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation. In: Journal of The Electrochemical Society (158).

Li, Hong; Zhang, Jin (2017): Preparation of a Modified Micro-arc Oxidation Coating Using Al_2O_3 Particles on Ti6Al4V. In: J Material Sci Eng 06 (06). DOI: 10.4172/2169-0022.1000400.

Li, Xijin; Liu, XingYang; Luan, Ben Li (2011): Corrosion and wear properties of PEO coatings formed on AM60B alloy in $NaAlO_2$ electrolytes. In: Applied Surface Science 257 (21), S. 9135-9141. DOI: 10.1016/j.apusc.2011.05.115.

Liang, Chen-Jui (2013): Chen-Jui Liang Thesis - In-situ Impedance Spectroscopy Studies of the Plasma Electrolytic Oxidation Coating Process. Disseration. University of Sheffield. Department of Materials Science and Engineering.

Lu, Xiaopeng; Blawert, Carsten; Mohedano, Marta; Scharnagl, Nico; Zheludkevich, Mikhail L.; Kainer, Karl Ulrich

(2016): Influence of electrical parameters on particle uptake during plasma electrolytic oxidation processing of AM50 Mg alloy. In: Surface and Coatings Technology 289, S. 179-185. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.02.006.

Lu, Xiaopeng; Blawert, Carsten; Scharnagl, Nico; Kainer, Karl Ulrich (2013): Influence of incorporating Si₃N₄ particles into the oxide layer produced by plasma electrolytic oxidation on AM50 Mg alloy on coating morphology and corrosion properties. In: Journal of Magnesium and Alloys 1 (4), S. 267-274. DOI: 10.1016/j.jma.2013.11.001.

Lu, Xiaopeng; Sah, Santosh Prasad; Scharnagl, Nico; Störmer, Michael; Starykevich, Maksim; Mohedano, Marta et al. (2015): Degradation behavior of PEO coating on AM50 magnesium alloy produced from electrolytes with clay particle addition. In: Surface and Coatings Technology 269, S. 155-169. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.11.027.

Luca Pezzato (2015): PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION COATINGS ON LIGHT ALLOYS. PhD thesis. UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA.

Madhankumar, A.; Thangavel, Elangovan; Ramakrishna, Suresh; Obot, I. B.; Jung, Hwa Chul; Shin, Kwang Seon et al. (2014): Multi-functional ceramic hybrid coatings on biodegradable AZ31 Mg implants: electrochemical, tribological and quantum chemical aspects for orthopaedic applications. In: RSC Adv. 4 (46), S. 24272. DOI: 10.1039/c4ra02363c.

MINGO, B.; ARRABAL, R.; MOHEDANO, M.; Llamazares, Y.; MATYKINA, E.; Yerokhin, A.; PARDO, A. (2018): Influence of sealing post-treatments on the corrosion resistance of PEO coated AZ91 magnesium alloy. In: Applied Surface Science 433, S. 653-667. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.10.083.

Nasiri Vatan, H. (2016): Wear and Corrosion Performance of PEO-synthesized SiC Nanocomposite Coatings: Effect of Processing Time and Current Density. In: Int. J. Electrochem. Sci., S. 5631-5654. DOI: 10.20964/2016.07.17.

Rehman, Zeeshan Ur; Koo, Bon Heun (2016): Combined Effect of Long Processing Time and Na₂SiF₆ on the Properties of PEO Coatings Formed on AZ91D. In: J. of Materi Eng and Perform 25 (8), S. 3531-3537. DOI: 10.1007/s11665-016-2177-2.

White, Leon; Koo, Youngmi; Neralla, Sudheer; Sankar, Jagannathan; Yun, Yeoheung (2016): Enhanced mechanical properties and increased corrosion resistance of a biodegradable magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation (PEO). In: Materials science & engineering. B, Solid-state materials for advanced technology 208, S. 39-46. DOI: 10.1016/j.mseb.2016.02.005.

Zhang, Xuelin; Yao, Zhongpin; Jiang, Zhaohua; Zhang, Yufeng; Liu, Xiaowei (2011): Investigation of the plasma electrolytic oxidation of Ti6Al4V under single-pulse power supply. In: Corrosion Science 53 (6), S. 2253-2262. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.03.005.

Ziyaei, E.; Atapour, M.; Edris, H.; Hakimizad, A. (2017): Corrosion Behavior of PEO Coatings Formed on AZ31 Alloy in Phosphate-Based Electrolytes with Calcium Acetate Additive. In: J. of Materi Eng and Perform 26 (7), S. 3204-3215. DOI: 10.1007/s11665-017-2765-9.

Alle in der Beschreibung, den Ansprüchen und der Zeichnung dargestellten Merkmale können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination miteinander erfindungswesentlich sein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung einer einstellbaren Porosität in einer Oxidschicht auf einer Oberfläche eines Materials mittels eines elektrolytischen Oxidationsprozesses, wobei die Energie, die für den Oxidationsprozess benötigt wird, pulswise zugeführt wird, wobei ein Energiepuls aus drei Phasen, nämlich Anfangsphase, Mittelphase und Endphase besteht und
dadurch gekennzeichnet ist,
dass zumindest in der Mittelphase, also im Bereich eines Energiemaximums eines Energiepulses, der Oxidationsprozess frei von unkontrollierter Blitzentladung erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass auch während der Anfangsphase und/oder in der Endphase eines Energiepulses eine Beschichtung, also der Oxidationsprozess, frei von unkontrollierter Blitzentladung, also entladungsfrei, erfolgt.

- 5 3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass während des Oxidationsprozesses eine Mehrzahl von Energiepulsen zugeführt wird, von welchen zumindest ein Puls, insbesondere in dessen Mittelphase, moduliert wird.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass von der Mehrzahl an Energiepulsen, insbesondere deren Mittelphasen, zumindest zwei, vorzugsweise eine Mehrzahl individuell moduliert werden, sich also in Ihrer Modulation und/oder maximalen Energie unterscheiden.
- 15 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Energie für den Oxidationsprozess einer angelegten Spannung und/oder ein Energiepuls einer Spannungsamplitude mit entsprechender Anfangsphase, Mittelphase und Endphase entspricht.
- 20 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Modulation einer Überlagerung von mindestens zwei Energiepulsen oder Spannungsamplituden entspricht.
- 25 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass mindestens zwei Energiepulse identische Signalformen aufweisen.
- 30 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass mindestens zwei Energiepulse verschiedene Signalformen aufweisen.
- 35 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass mindestens zwei Energiepulse zueinander symmetrische Signalformen aufweisen.
- 40 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Energiezuführung und/oder das Wachstum der Oxidschicht während des Oxidationsprozesses mittels mindestens eines Sensors überwacht wird.
- 45 11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass der mindestens eine Sensor ein optischer Sensor, ein akustischer Sensor oder ein Temperatursensor ist.
- 50 12. Verfahren nach Anspruch 10 oder Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Energiezuführung während des Oxidationsprozesses abhängig von mindestens einem Messwert, der mittels des mindestens einen Sensors ermittelt wird, variiert wird.
- 55 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass der elektrolytische Oxidationsprozess zeitlich oder nach der zu erreichenden Dicke der Oxidschicht zumindest zu 50%, vorzugsweise 70%, besonders bevorzugt 90% frei von frei von unkontrollierter Blitzentladung, also entladungsfrei, erfolgt.
14. Oxidschicht, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, bestehend aus einer auf einer Oberfläche eines Materials angeordneten Barrierschicht, einer auf der Barrierschicht angeordneten inneren Schicht und einer auf der inneren Schicht angeordneten äußeren Schicht,

EP 3 719 181 A2

dadurch gekennzeichnet,

dass die Oxidschicht eine Gesamtschichtdicke von 0,5 - 500 μm aufweist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1

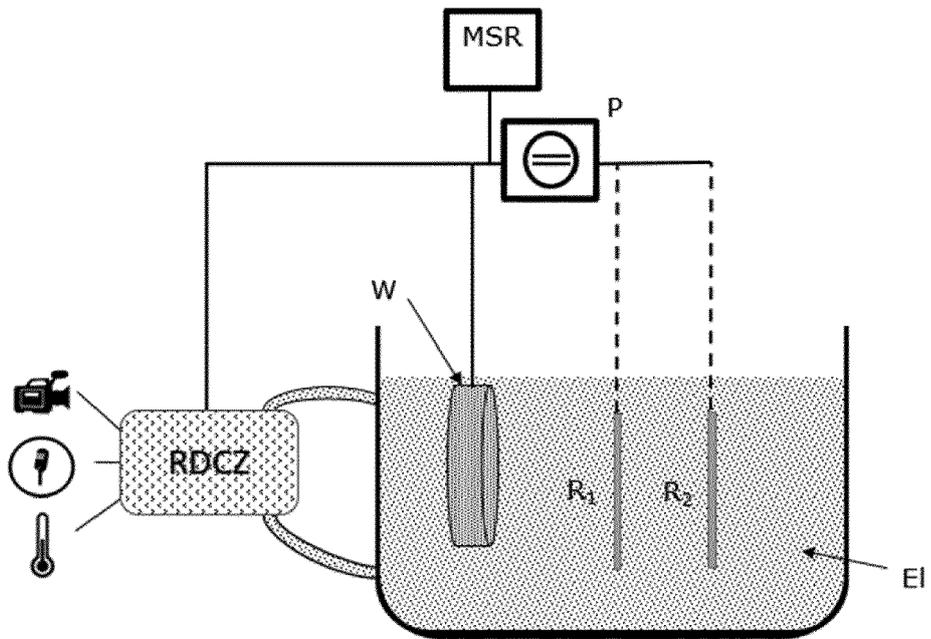


Fig. 2

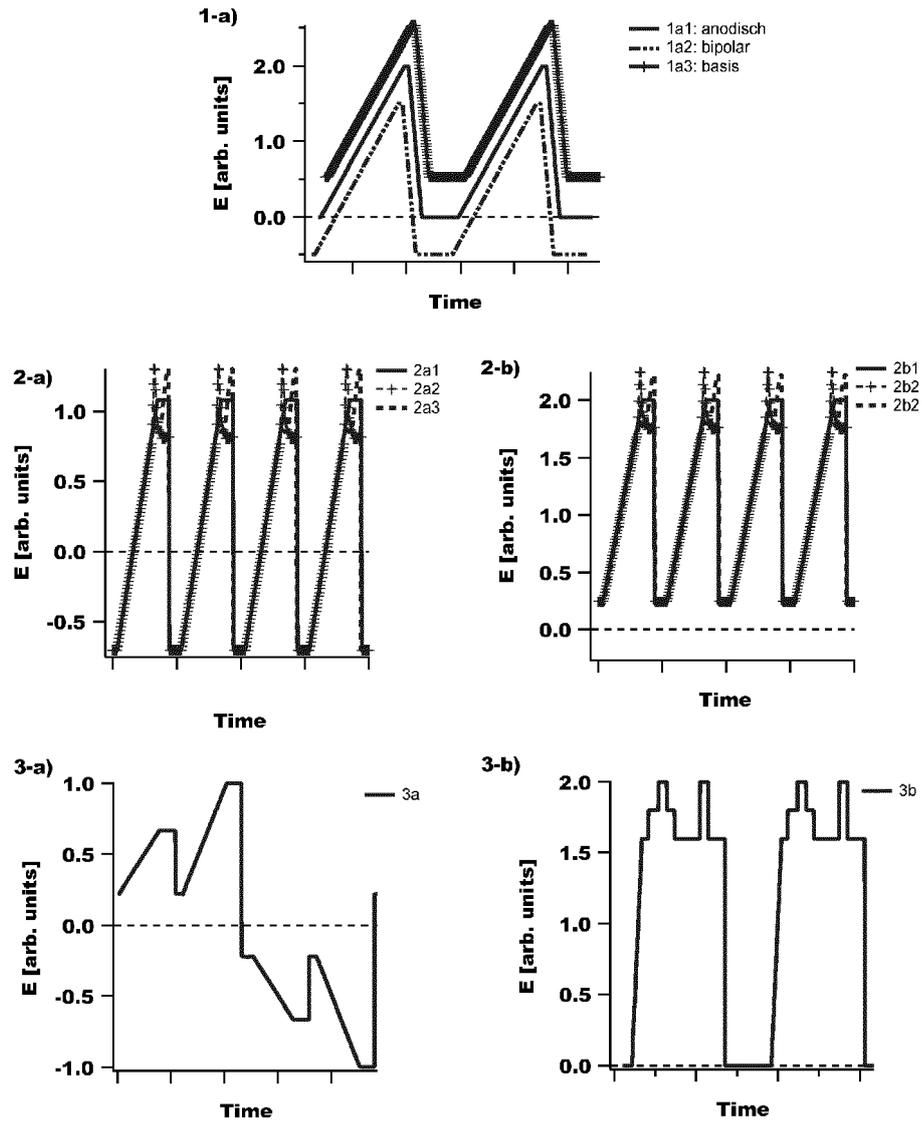


Fig. 3

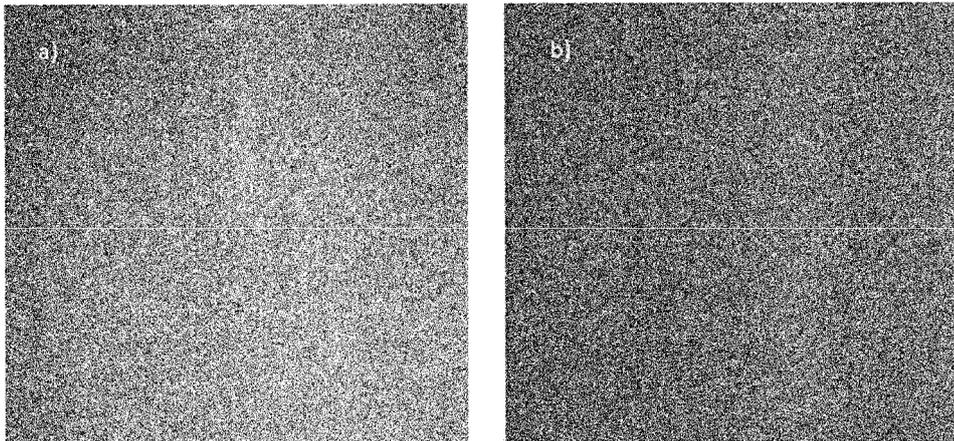


Fig. 4

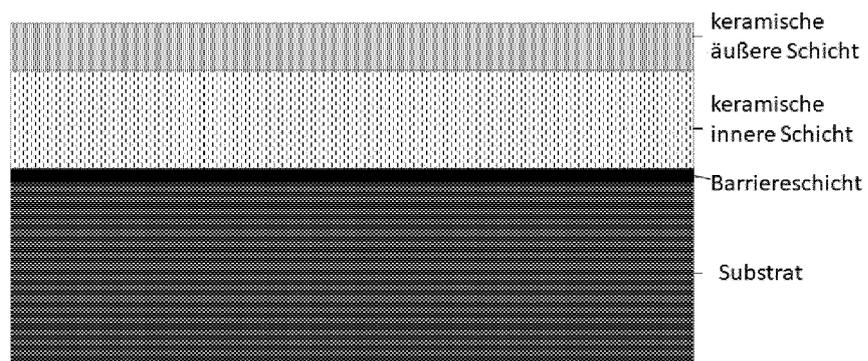


Fig. 5

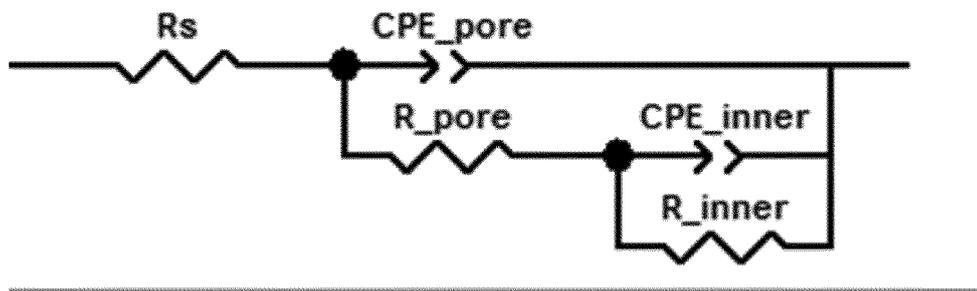


Fig. 6

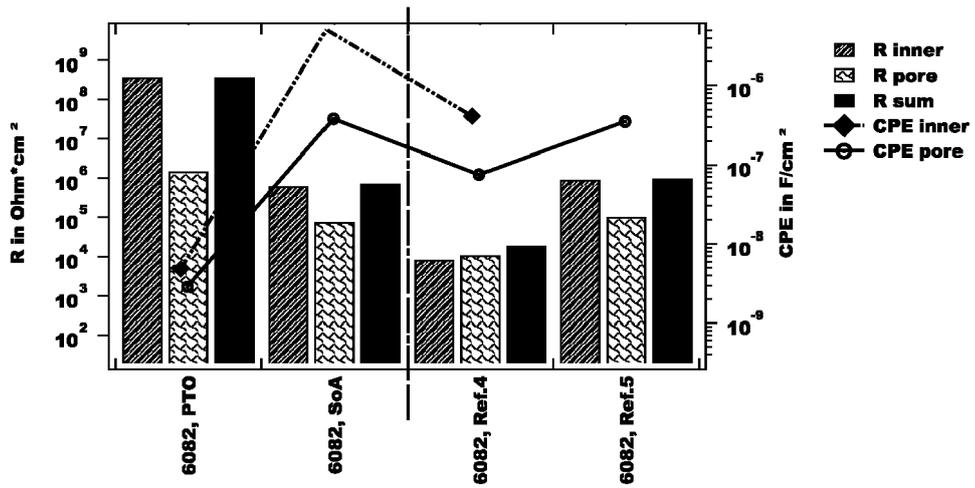


Fig. 7

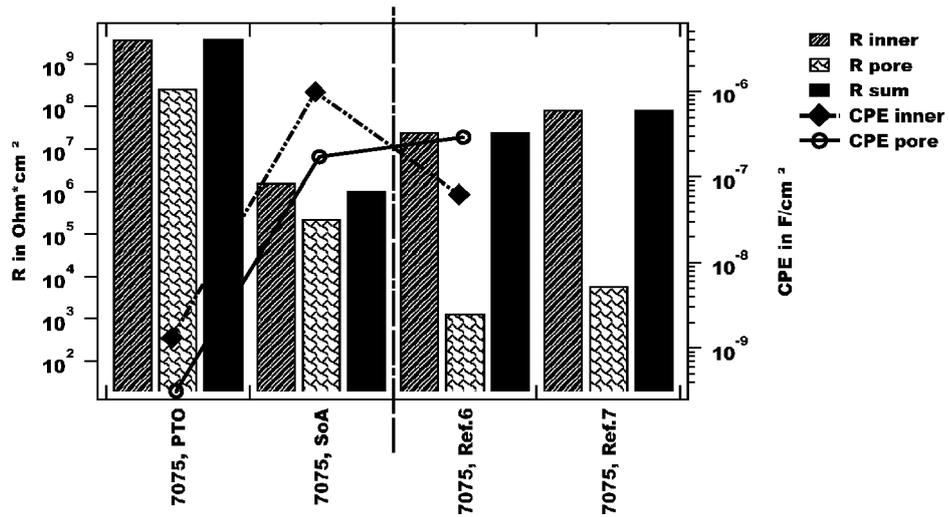


Fig. 8

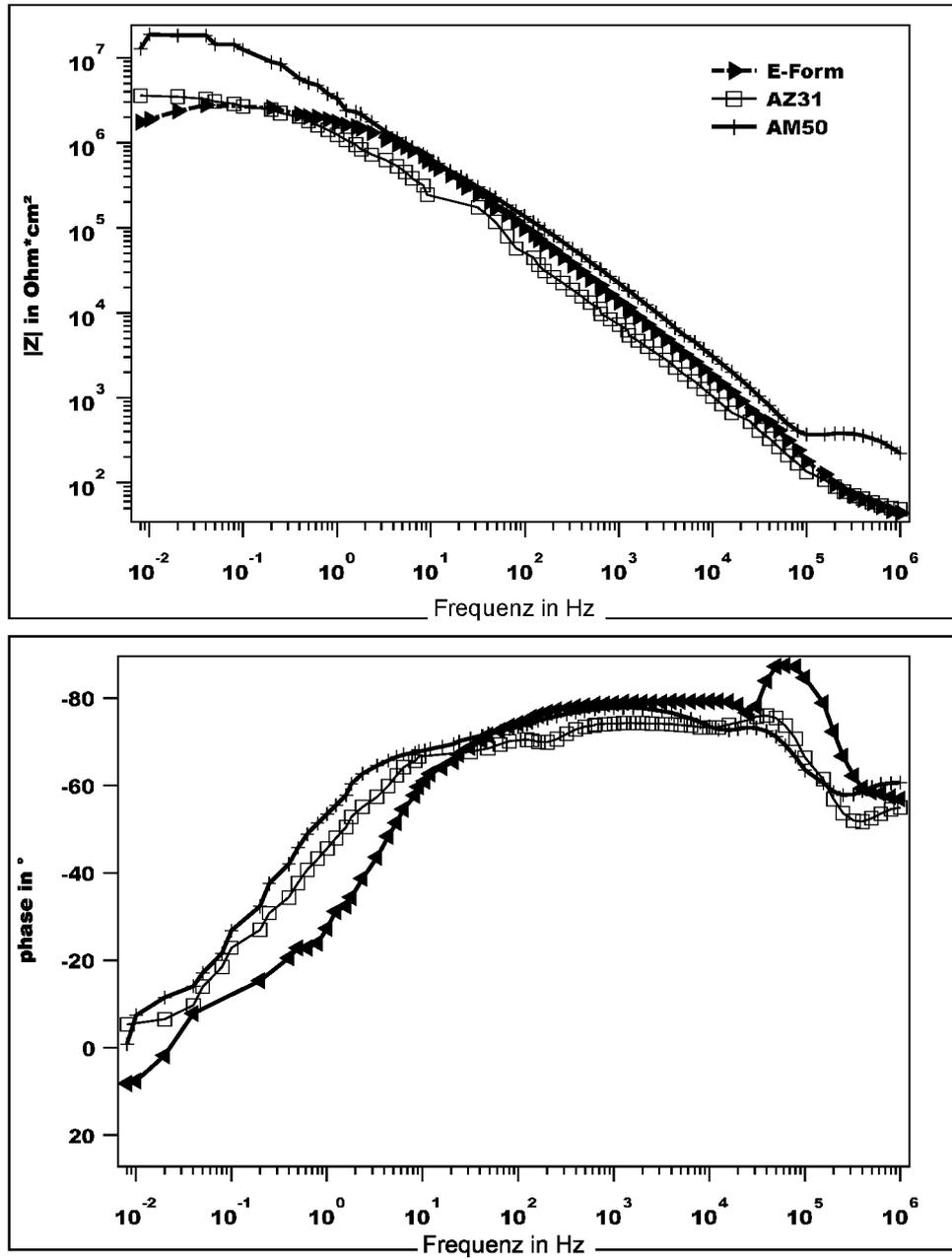


Fig. 9

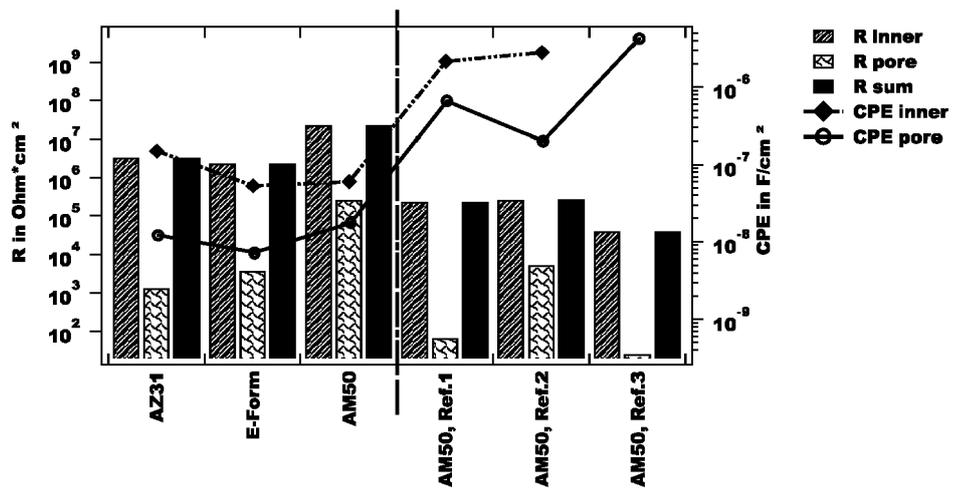


Fig. 10

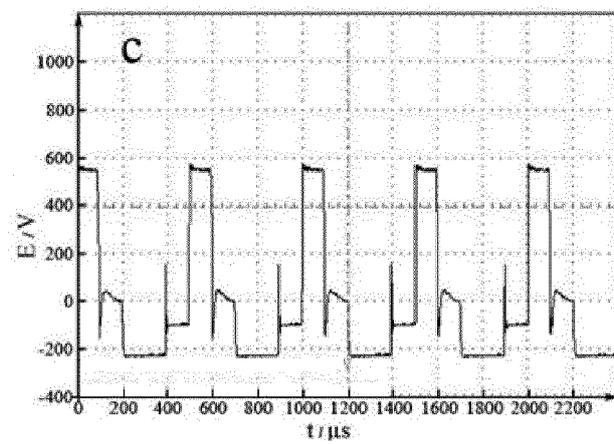
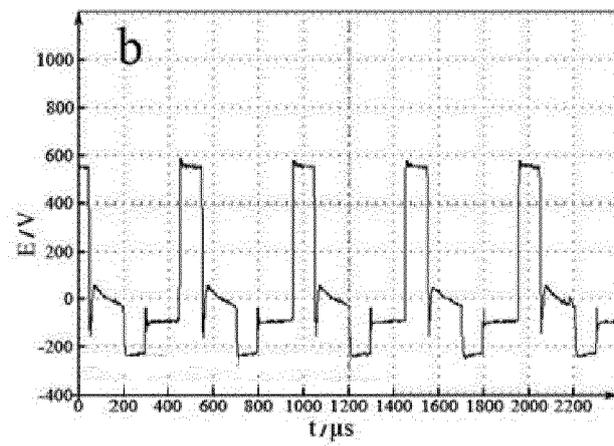
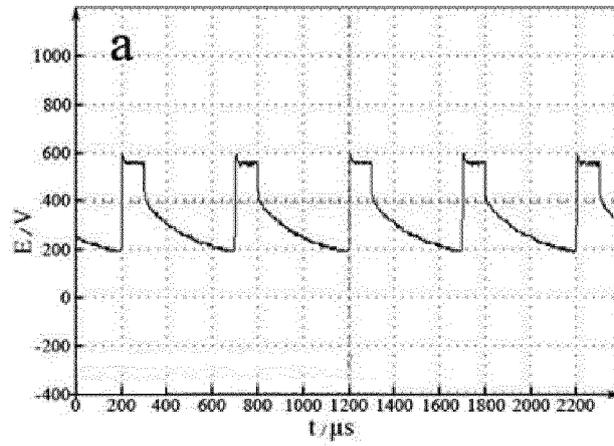


Fig. 11

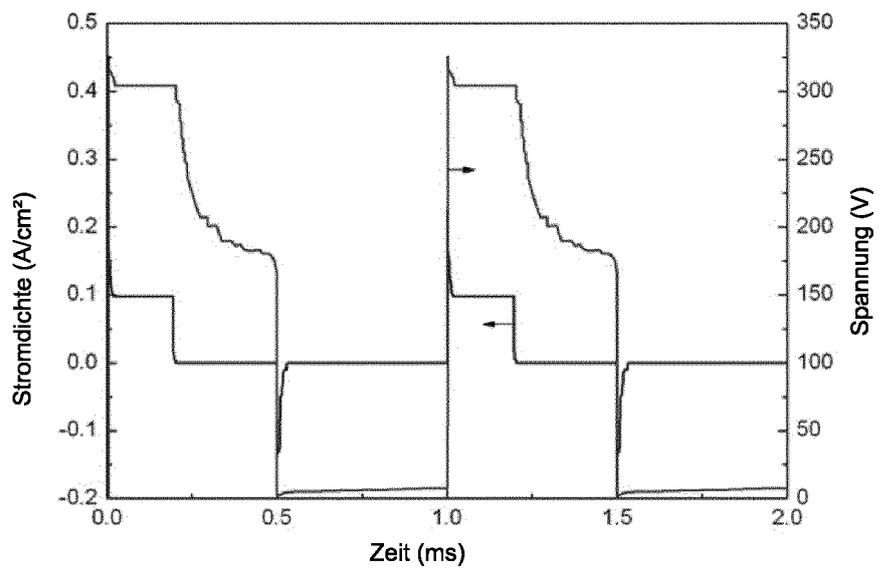
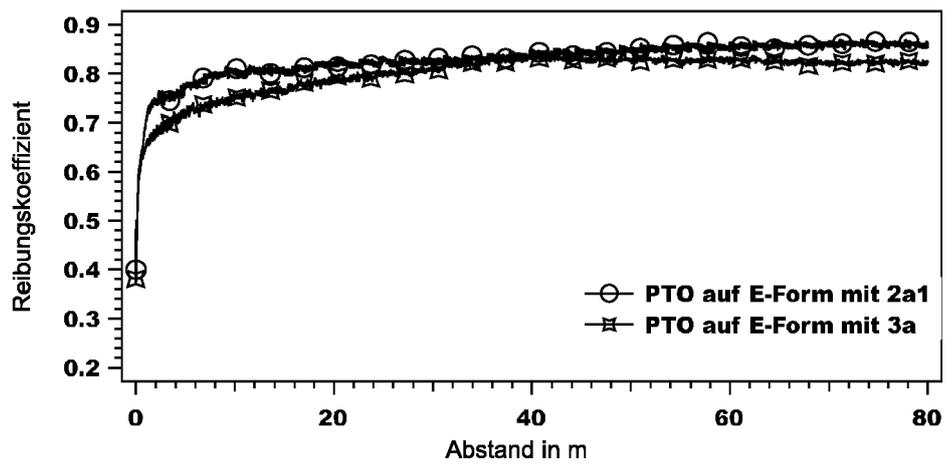


Fig. 12



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

- WO 2010112914 A1 [0004]
- CN 101275263 B [0004]
- WO 2012107754 A2 [0004]
- DE 102016201951 A1 [0006] [0008]
- DE 102011007424 [0089]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **AL BOSTA ; MOHANNAD M. S. ; MA, KENG-JENG ; CHIEN, HSI-HSIN.** Effect of Anodic Current Density on Characteristics and Low Temperature IR Emissivity of Ceramic Coating on Aluminium 6061 Alloy Prepared by Microarc Oxidation. *Journal of Ceramics*, 2013, vol. 2, 1-14 [0089]
- **ALIRAMEZANI, REIHANE ; RAEISSI, KEYVAN ; SANTAMARIA, MONICA ; HAKIMIZAD, AMIN.** Characterization and properties of PEO coatings on 7075 Al alloy grown in alkaline silicate electrolyte containing KMnO₄ additive. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 329, 250-261 [0089]
- **BARATI DARBAND, GH. ; ALIOFKHAZRAEI, M. ; HAMGHALAM, P. ; VALIZADE, N.** Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2017, vol. 5 (1), 74-132 [0089]
- **BARIK, R. C. ; WHARTON, J. A. ; WOOD, R.J.K. ; STOKES, K. R. ; JONES, R. L.** Corrosion, erosion and erosion-corrosion performance of plasma electrolytic oxidation (PEO) deposited Al₂O₃ coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2005, vol. 199 (2-3), 158-167 [0089]
- **BLAWERT, C. ; HOCHÉ, D.I ; HUANG, Y. ; LIANG, J.** Process for Producing A Coating On The Surface Of A Substrate Based On Lightweight Metals By Plasmaelectrolytic Oxidation, 2011 [0089]
- **GAO, GUANGRUI ; LI, YING ; LI, CHAOZHONG ; HU, DAN ; LI, ZHENGXIAN ; XI, ZHENGPING.** Influence of KMnO₄ Concentration on Infrared Emissivity of Coatings Formed on TC4 Alloys by Micro-Arc Oxidation. *Materials*, 2017, vol. 10 (11) [0089]
- **GRABOWSKI, M.** Leichtbau mit Magnesiumlegierungen im Automobilbau: Charakterisierung der korrosiven Belastung durch Streusalzkomponenten und Auslegung des Korrosionsschutzes. *Dissertation*, 2016 [0089]
- **HAKIMIZAD, AMIN ; RAEISSI, KEYVAN ; SANTAMARIA, MONICA ; ASGHARI, MAHASTA.** Effects of pulse current mode on plasma electrolytic oxidation of 7075 Al in Na₂WO₄ containing solution: From unipolar to soft-sparking regime. *Electrochimica Acta*, 2018, vol. 284, 618-629 [0089]
- **LEE, K.-M. ; JO, J. O. ; LEE, E. S. ; YOO, B. ; SHINZ, D. H.** Incorporation of Carbon Nanotubes Into Oxide Layer on 7075 Al Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, 158 [0089]
- **LI, HONG ; ZHANG, JIN.** Preparation of a Modified Micro-arc Oxidation Coating Using Al₂O₃ Particles on Ti6Al4V. *J Material Sci Eng*, 2017, vol. 06 (06) [0089]
- **LI, XIJIN ; LIU, XINGYANG ; LUAN, BEN LI.** Corrosion and wear properties of PEO coatings formed on AM60B alloy in NaAlO₂ electrolytes. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257 (21), 9135-9141 [0089]
- Chen-Jui Liang Thesis - In-situ Impedance Spectroscopy Studies of the Plasma Electrolytic Oxidation Coating Process. **LIANG, CHEN-JUI.** Dissertation. University of Sheffield, 2013 [0089]
- **LU, XIAOPENG ; BLAWERT, CARSTEN ; MOHEDANO, MARTA ; SCHARNAGL, NICO ; ZHELUDKEVICH, MIKHAIL L. ; KAINER, KARL ULRICH.** Influence of electrical parameters on particle uptake during plasma electrolytic oxidation processing of AM50 Mg alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2016, vol. 289, 179-185 [0089]
- **LU, XIAOPENG ; BLAWERT, CARSTEN ; SCHARNAGL, NICO ; KAINER, KARL ULRICH.** Influence of incorporating Si₃N₄ particles into the oxide layer produced by plasma electrolytic oxidation on AM50 Mg alloy on coating morphology and corrosion properties. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2013, vol. 1 (4), 267-274 [0089]

- **LU, XIAOPENG ; SAH, SANTOSH PRASAD ; SCHARNAGL, NICO ; STÖRMER, MICHAEL ; STARYKEVICH, MAKSIM ; MOHEDANO, MARTA et al.** Degradation behavior of PEO coating on AM50 magnesium alloy produced from electrolytes with clay particle addition. *Surface and Coatings Technology*, 2015, vol. 269, 155-169 [0089]
- **LUCA PEZZATO.** PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION COATINGS ON LIGHT ALLOYS. *PhD thesis. UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA*, 2015 [0089]
- **MADHANKUMAR, A. ; THANGAVEL, ELANGOVAN ; RAMAKRISHNA, SURESH ; OBOT, I. B. ; JUNG, HWA CHUL ; SHIN, KWANG SEON et al.** Multi-functional ceramic hybrid coatings on biodegradable AZ31 Mg implants: electrochemical, tribological and quantum chemical aspects for orthopaedic applications. *RSC Adv.*, 2014, vol. 4 (46), 24272 [0089]
- **MINGO, B. ; ARRABAL, R. ; MOHEDANO, M. ; LLAMAZARES, Y. ; MATYKINA, E. ; YEROKHIN, A. ; PARDO, A.** Influence of sealing post-treatments on the corrosion resistance of PEO coated AZ91 magnesium alloy. *Applied Surface Science*, 2018, vol. 433, 653-667 [0089]
- **NASIRI VATAN, H.** Wear and Corrosion Performance of PEO-synthesized SiC Nanocomposite Coatings: Effect of Processing Time and Current Density. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2016, 5631-5654 [0089]
- **REHMAN, ZEESHAN UR ; KOO, BON HEUN.** Combined Effect of Long Processing Time and Na₂SiF₆ on the Properties of PEO Coatings Formed on AZ91D. *J. of Materi Eng and Perform*, 2016, vol. 25 (8), 3531-3537 [0089]
- **WHITE, LEON ; KOO, YOUNGMI ; NERALLA, SUDHEER ; SANKAR, JAGANNATHAN ; YUN, YEOHEUNG.** Enhanced mechanical properties and increased corrosion resistance of a biodegradable magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation (PEO). *Materials science & engineering. B, Solid-state materials for advanced technology*, 2016, vol. 208, 39-46 [0089]
- **ZHANG, XUELIN ; YAO, ZHONGPIN ; JIANG, ZHAOHUA ; ZHANG, YUFENG ; LIU, XIAOWEI.** Investigation of the plasma electrolytic oxidation of Ti6Al4V under single-pulse power supply. *Corrosion Science*, 2011, vol. 53 (6), 2253-2262 [0089]
- **ZIYAEI, E. ; ATAPOUR, M. ; EDRIS, H. ; HAKIMIZAD, A.** Corrosion Behavior of PEO Coatings Formed on AZ31 Alloy in Phosphate-Based Electrolytes with Calcium Acetate Additive. *J. of Materi Eng and Perform*, 2017, vol. 26 (7), 3204-3215 [0089]