

PATENTSCHRIFT 142 360

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

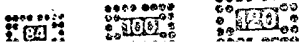
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	142 360	(44)	18.06.80	Int. Cl. ³	3(51) C 25 D 11/04
(21)	WP C 25 D / 211 430	(22)	07.03.79		

-
- (71) siehe (72)
(72) Kurze, Peter, Dr.rer.nat.; Krysmann, Waldemar, Dipl.-Chem.;
Marx, Günter, Prof. Dr.sc.nat. Dipl.-Chem., DD
(73) Kurze, Peter, Dr.rer.nat. Dipl.-Päd.; Krysmann, Waldemar,
Dipl.-Chem.; Marx, Günter, Prof. Dr.sc.nat. Dipl.-Chem.;
Schneider, Helmut G., Prof. Dr.rer.nat.habil. Dipl.-Min.;
Michalowsky, Lothar, Dr.rer.nat. Dipl.-Phys.; Bartuch,
Herbert, Dr.rer.nat. Dipl.-Phys.; Baumann, Peter, Dipl.-Ing.,
DD
(74) Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt, BfN/S,
9010 Karl-Marx-Stadt, PSF 964
-

- (54) Verfahren zur Erzeugung α -Al₂O₃-haltiger
Schichten auf Aluminiummetallen
-

(57) Durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Oberflächenveredlung von Aluminium und seinen Legierungen, die durch glatte, homogene, dichte α -Al₂O₃-haltige Schichten charakterisiert sind, erzielt. Bei Anwesenheit von Fremdsalzen wird der Substratwerkstoff bzw. die Schicht mit den entsprechenden Atomen dotiert. Ziel der Erfindung ist es, korrosions- und haftfeste sowie gut wärmeleitfähige und elektrisch isolierende Schichten in speziellen einfachen wäßrigen Elektrolytlösungen herzustellen. Aufgabe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, die Beschichtung bei kurzen Beschichtungszeiten und hoher Stromausbeute zu gewährleisten. Unter Anwendung der Funkenentladung an der Anode wird die Oxidation mit Gleich- und/oder Wechsel- und/oder Impulsspannungen bei Benutzung eines Katoden-Anodenverhältnisses $\geq 1 : 1$ und bei sehr hohen Stromdichten durchgeführt. Die wäßrige Elektrolytlösung enthält vorzugsweise die Anionen Phosphat und/oder Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Fluorid, Borfluorat, Sulfit, Citrat und Aluminat. So beschichtetes Aluminium bzw. -legierungen ist in der Elektroindustrie, Bauindustrie, im Maschinenbau und speziell als Wärmeaustauscher einsetzbar.



Verfahren zur Erzeugung α - Al_2O_3 -haltiger Schichten auf Aluminiummetallen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur Erzeugung von α - Al_2O_3 -haltigen Schichten auf Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen mit verbesserten Isolier- und Wärmeleiteigenschaften. Bei Dotierung mit Fremdionen entstehen elektrisch leitende Schichten. Solche Schichten sind vorzugsweise in der Elektroindustrie anwendbar. Aluminiumgegenstände mit α - Al_2O_3 -haltigen Schichten sind wegen der Korrosionsschutzwirkung in der Bauindustrie einsetzbar. Da der Anteil von α - Al_2O_3 in diesen Schichten erheblich ist, lassen sich nach diesem Verfahren beschichtete Substrate als Wärmeübertragungselemente verwenden. Schichten, die eine hohe Porosität aufweisen, sind besonders als Lagermaterial einsetzbar, da ein stabiler Schmierfilm erreicht wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die nach bekannten Verfahren hergestellten Schichten weisen eine Reihe von Nachteilen auf, z.B. hohe Porosität und damit verminderte Korrosionsbeständigkeit, Sprödigkeit und damit eine geringere Haftfestigkeit sowie Verformbarkeit. Weiterhin zeigen die nach bekannten Verfahren hergestellten Schichten, die vorwiegend α - Al_2O_3 und Böhmit enthalten, geringe Wärmeleitfähigkeit und werden den hohen Anforderungen an Isoliereigenschaften nur teilweise gerecht. Die Herstellung dickerer Al_2O_3 -Schichten ist zeitaufwendig und nur mit einer Stromausbeute von 60 - 70 % durchführbar.

In den Erfindungsanmeldungen DE-AS 18 14 939, DE-OS 220345, CH 594070 und GB 717015 werden Verfahren zur anodischen Behandlung von Aluminium bzw. Aluminiumformgegenständen unter
6 Funkenentladung beschrieben. Dazu werden saure als auch basische Elektrolyte verwendet. Die bei den beschriebenen Verfahren erhaltenen Schichten weisen entweder eine schwammartige, wenig haftfeste Oxidschicht auf, die wohl für chromatographische Zwecke geeignet sind, aber den industriellen
7 Forderungen an Korrosionsbeständigkeit, Schichtdicke, Haftfestigkeit u. a. nicht genügen, oder sie zeigen bei der Herstellung in sauren Elektrolyten wie Schwefelsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure, Chromsäure neben einem hohen Substratabtrag eine stark poröse Schicht, die nur unter bestimmten engen
8 Arbeitsparametern (Strom, Spannung, Anoden-Katodenverhältnis) ausgebildet wird.

In den vorgenannten Erfindungsanmeldungen wird ausgeführt, daß die Art des verwendeten Elektrolyten von geringer Bedeutung ist und daß sich besonders Elektrolyte auf der Basis
9 von Natriumionen besser bewährt haben als solche auf der Basis von Kaliumionen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -haltige Schichten auf Aluminium und Aluminiumlegierungen für die industrielle Verwertung zu schaffen, die verbesserte elektrische Isolier-, Korrosionsschutz- und Wärmeleiteigenschaften aufweisen und bei
10 Dotierung mit Fremdionen elektrisch leitfähig sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur
11 Herstellung von korrosions- und haftfesten, gut wärmeleitfähigen und hervorragend elektrisch isolierenden Schichten auf Aluminium und dessen Legierungen unter Verwendung von wäßrigen dihydrogenphosphat-, hydrogenphosphat-, phosphat-, fluorid-, hydrogencarbonat-, carbonat-, sulfit-, citrat- und aluminat-
12 haltigen Elektrolyten und deren Kombinationen zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß unter Anwendung der Funkenoxidation in ausgewählten Elektrolyten keine schwammartigen, sondern festhaftende, gleichmäßige, dichte α - Al_2O_3 -haltige Schichten in sehr kurzen Zeiten erzeugt werden, in denen auch aus Fremdsalzen wie z.B. Na_2CrO_4 und/oder Na_2MoO_4 , NaVO_3 , Na_2TiO_4 , $\text{K}[\text{BF}_4]$, Na_2SiO_3 , ZnF_2 , $\text{Na}[\text{AlO}_2]$ Atome eingelagert oder Spinelle gebildet werden können. Da der Einfluß der Kationen wesentlich geringer zu bewerten ist als der Einfluß der Anionen auf die Ausbildung der Schicht unter Funkenentladung, wurde festgestellt, daß sich insbesondere dihydrogenphosphat-, hydrogenphosphat-, phosphat-, fluorid-, hydrogencarbonat-, carbonat-, sulfit-, citrat- und aluminathaltige Elektrolyte für die Funkenentladung besonders eignen. Der entscheidende Einfluß der Anionen wird auch durch die Zündspannung in verschiedenen Elektrolytkombinationen bestätigt.

Es wurde weiter festgestellt, daß das Katoden-Anoden-Verhältnis von untergeordneter Bedeutung ist und zwischen 3:1 und 60:1 keinen wesentlichen Einfluß auf die Höhe der Zündspannung ausübt. Den entscheidenden Einfluß auf die Höhe der Zündspannung üben neben den Parametern der Elektrolytlösung der Katodenwerkstoff und die Art der Vorbehandlung des Substratwerkstoffes vor der Funkenentladung aus.

Als Katodenwerkstoff eigneten sich insbesondere V2A und Graphit. Das Verfahren wird in einer Elektrolytkombination der vorgenannten Anionen mit und ohne Zusatzstoffe (z. B. Triäthylamin u. a.) bei Spannungen von >100 V und einer Elektrolyttemperatur von $20 - 60$ °C durchgeführt. Dabei treten fiktive Stromdichten $100 - 200$ A/dm² auf. Die wahren Stromdichten liegen wesentlich höher, da der Reaktionsablauf über Partialanoden mit sehr kleiner Fläche erfolgt und in Einzelentladungsimpulsen in der Größenordnung von 10^5 Impulsen/cm² widerspiegelt wird. Die Güte der Oberfläche wird durch die Größe, Gleichmäßigkeit und Häufigkeit der Impulse bestimmt.

Besonders gute Oberflächen werden durch Zuschalten von Parallelkapazitäten von $50 - 500$ μF für Beschichtungsflächen von $2 - 10$ cm² oder durch Verwendung von Impuls-

generatoren erreicht. Bei Anwendung von Gleichspannungen erreicht man gute Oberflächen durch eine Stromdichteregulierung. Es hat sich gezeigt, daß bei Anwendung von Wechselspannung zwischen 10 bis 100 Hz dann besonders gleichmäßige Oberflächen erzielt werden, wenn die beiden Elektroden aus gleichem Werkstoff bestehen und die zu beschichtenden Flächen ein Verhältnis von 1:1 aufweisen.

Das Verfahren ermöglicht eine Beschichtungsgeschwindigkeit an vorher gebeizten Proben von $> 5 \text{ cm}^2/\text{min}$ bei einem Stromfluß von ca. 2 A, wobei eine Schichtdicke von ca. $10 \text{ }\mu\text{m}$ erreicht wird und die Abhängigkeit von der Arbeitsspannung festgestellt wird.

Es zeigt sich, daß eine willkürliche Erhöhung der Arbeitsspannung unzweckmäßig ist, da neben einem erhöhten Substratabtrag eine Abnahme der Schichtdicke zu verzeichnen ist. Die Schichtdicke kann erhöht werden, wenn die Funkenentladung an einer voroxidierten Oberfläche durchgeführt wird. Zweckmäßig ist es, die Spannung kontinuierlich bis zur Zündspannung zu steigern.

Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens der Funkenentladung werden eine Stromausbeute nahe 100 % und sehr hohe Temperaturen an der Oberfläche des Substratwerkstoffes erreicht. Die hohen Temperaturen im Entladungskanal erzeugen einen Plasmazustand, der einen Einfluß auf die Phasengrenze Gas/Festkörper ausübt.

Erfindungsgemäß werden die zu beschichtenden gebeizten oder voroxidierten Proben in einer der vorgenannten Anionen enthaltenden Elektrolytkombination anodisch so behandelt, daß kontinuierlich die Spannung von 0 Volt bis zur Zündspannung erhöht wird. Dabei tritt für das erfindungsgemäße Verfahren ein charakteristisches Strom-Spannungsverhalten auf.

Nach einem ausgeprägten Passivbereich ist eine transpassive Auflösung bzw. Schichtformierung zu erkennen. Nach diesem Formierungsprozeß tritt ein Stromabfall ein, der in eine plötzlich einsetzende Funkenentladung bei erhöhter Spannung übergeht und zur Schichtbildung führt. Der Vorgang der Schichtbildung ist abgeschlossen, wenn der Stromfluß gegen Null geht.

Nach dem Schichtbildungsprozeß unter Funkenentladung kann eine Wiederholung der Entladung erreicht werden, wenn die Spannung um mindestens 10 V, in einigen Elektrolyten bis zu
28 30 V, erhöht wird. Mit dieser wiederholten Abrasterung wird eine Ausheilung der Oberfläche erreicht.

Ein weiteres Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß auch außer einer kurzzeitigen Funkenentladung ein Wärmestau im Substratwerkstoff in ausgewählten Elektrolyten erreicht wird. In Elektrolyten, die Citrat und/oder Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Borat, Tartrat enthalten, z. B. in den Kombinationen 0,5 m Natriumcitrat/0,5 m Natriumhydrogenphosphat, tritt bei pH 5 (Einstellung mit H_3PO_4) und 150 V dieser Effekt im Substratwerkstoff ein,
30 der sogar zum Schmelzen des Metalles führt. Auf dieser Basis ist es möglich, eine Wärmebehandlung von Aluminium oder dessen Legierungen oder anderen Metallen sowie deren Legierungen durchzuführen. Gleichzeitig können auch Fremdatome, die sich im Elektrolyten befinden, in das Metall diffundieren.
31 ren. Dadurch wird eine Veredlung der Oberfläche und der oberflächennahen Schicht erreicht. Spektralanalytisch sind in solchen Schichten z. B. Mo, V, Cr, B, Zn nachgewiesen worden.

Ausführungsbeispiele

32 Die Erfindung soll nachstehend an 5 Ausführungsbeispielen erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

In einem Elektrolyten, der je 0,8 m Fluorid- und Carbonationen enthält, wird eine alkalisch gebeizte Probe Al 99,5
33 bei einer Anodenspannung von 160 V und bei einer Elektrolytttemperatur von 25 °C unter Funkenentladung oxidiert.

Dabei werden geschlossene Deckschichten, bestehend aus länglichen Schmelzperlen, erhalten, die teilweise an den Enden überlappt sind. Darüber liegen haftfest Körner ungleichmäßiger Größe und Anordnung.
34

Der mittlere Korndurchmesser beträgt 6 μm und die Schichtdicke etwa 11 μm .

Wird die Funkenoxidation im gleichen Elektrolyten bei 175 V bzw. 190 V durchgeführt, tritt eine Abnahme der mittleren
35 Schichtdicke auf etwa 10 bzw. etwa 9 μm bei einem Korndurchmesser von etwa 5,5 μm ein. Die Gleichmäßigkeit der Schichtausbildung wird geringer, wobei die Körnchen stärker verschmolzen sind. Bei Erhöhung der Temperatur auf 50 °C und bei
36 ausgebildete Schichten, bestehend aus vielen Schmelzperlen, erhalten. Der mittlere Korndurchmesser beträgt 5,5 μm bei einer mittleren Schichtdicke von 6,6 μm .

Werden die Proben voroxidiert, bildet sich eine stärkere Schicht. Bei einer Voroxidationszeit von vorzugsweise 10 Min.
37 in 15%iger H_2SO_4 und bei Stromdichten von 1,5 A/dm^2 (entspricht einer ANOX-Schicht von etwa 4 μm) erhält man nach anschließender Funkenentladung bei 180 V eine mittlere Schichtdicke von etwa 19 μm .

Führt man die Funkenoxidation bei 145 V im gleichen Elektro-
38 lyten durch, der außerdem 0,05 m bis 0,1 m Na_2MoO_4 und/oder NaVO_3 , Na_2CrO_4 , Na_2TiO_4 , $\text{K}[\text{BF}_4]$, ZnF_2 u. a. enthält, erzielt man Schichten, die mit den genannten Fremdionen bis zu 0,1 Masseprozent dotiert sind.

Die Zündspannung wird durch die genannten Fremdionen nicht
39 beeinflusst, jedoch liegen die Beschichtungszeiten wesentlich höher. Die erhaltenen Schichten sind gleichmäßig glatt und dicht. Die Oxidschicht besteht dabei aus vielen kleinen, regellos angeordneten, aber fest zusammengesinterten Schmelzperlen. Die Schicht liegt am Grundwerkstoff dicht auf und
40 ist geschlossen. Der mittlere Korndurchmesser beträgt etwa 5 μm .

Ausführungsbeispiel 2

In einem Elektrolyten, der 0,5 m an Phosphat und 0,5 m an Fluorid ist, und mit H_3PO_4 auf pH 5 eingestellt wurde, wird
41 eine alkalisch gebeizte Probe Al 99,5 bei einer Anodenspannung von 160 V und bei einer Elektrolyttemperatur von 25 °C

unter Funkenentladung oxidiert. Dabei werden Deckschichten mit größeren Körnern und Schichtdicken $> 20 \mu\text{m}$ erreicht, wobei die Schicht nicht so festhaftend und geschlossen ist.

42 Der Einfluß der Spannung und der Voroxidation ist ebenso erkennbar wie im Ausführungsbeispiel 1.

Ausführungsbeispiel 3

In einem Elektrolyten, der 0,5 m Phosphat und 0,5 m Sulfit enthält, und mit NaOH auf einen pH-Wert von ca. 11 eingestellt wird, erzielt man an einer gebeizten Probe Al 99,5 bei einer Anodenspannung von etwa 150 V und bei einer Elektrolyttemperatur von ca. 25°C unter Funkenentladung eine lockere, wenig aneinandergesinterte Körner enthaltende Schicht. Die mittlere Schichtdicke beträgt ca. $14 \mu\text{m}$, wobei der mittlere Korndurchmesser etwa $9 \mu\text{m}$ ist.

44 Wird eine voroxidierte Probe (vorzugsweise 15%ige H_2SO_4 , 25°C , $1,5 \text{ A/dm}^2$, 5 Min.) bei 180 V unter Funkenentladung oxidiert, erhält man eine kompakte Schicht aus zusammengesinterten Schmelzperlen. Die Schicht ist schon bei einer

45 kurzen Voroxidation geschlossen.

Ausführungsbeispiel 4

Wird die Funkenoxidation in einer Elektrolytkombination, die 0,35 m NH_4F , 0,3 m $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 0,65 m $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, 0,2 m $\text{K}[\text{BF}_4]$, 0,05 m H_3BO_3 und 0,07 m Triäthylamin enthält, bei $20^\circ - 40^\circ\text{C}$ und einer Spannung von ca. 150-170 V durchgeführt, erhält man sehr glatte, homogene dichte und stark elektrisch isolierende Schichten. Die mittlere Schichtdicke beträgt ca. $10 \mu\text{m}$.

Ausführungsbeispiel 5

47 Führt man die Funkenoxidation in einer Elektrolytkombination von 0,65 m NH_4F , 0,65 m $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, 0,3 m $\text{K}[\text{BF}_4]$, 15 g/l Perborat und 0,07 m Triäthylamin durch, so erhält man ähnlich glatte, homogene, dichte Schichten wie im Ausführungsbeispiel 4 auch gezeigt wird.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Erzeugung α - Al_2O_3 -haltiger Schichten auf Aluminiummetallen in wäßrigen Elektrolytlösungen unter Anwendung der Funkenentladung an der Anode gekennzeichnet dadurch, daß unter vorzugsweiser Verwendung von Gleich- und/oder Wechsel- und/oder Impulsspannungen bei Anwendung eines Katoden-Anodenverhältnisses $\approx 1:1$, einer auf die wahre Bearbeitungsfläche bezogene Stromdichte von größer 100 A/dm^2 gearbeitet wird und der Einfluß der Anionen bestimmend für die Bildung der α - Al_2O_3 -haltigen Schichten ist.
2. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß die wäßrigen Elektrolytlösungen insbesondere an Anionen Phosphat und/oder Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Fluorid, Borofluorat, Sulfit, Citrat und Aluminat enthalten.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2 gekennzeichnet dadurch, daß die Beschichtung bei konstanter Stromdichte durchgeführt wird und die Strommenge zur Bildung einer ca. $10 \mu\text{m}$ starken Schicht $\approx 20 \text{ As/cm}^2$ ist.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3 gekennzeichnet dadurch, daß modifizierte Oxidschichten durch Zusätze von Fremdsalzen, insbesondere Na_2CrO_4 und/oder Na_2MoO_4 , NaVO_3 , Na_2TiO_4 , $\text{K}[\text{BF}_4]$, ZnF_2 , Na_2SiO_3 und Natriumaluminat, erhalten und elektrisch leitend werden.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4 gekennzeichnet dadurch, daß in ausgewählten wäßrigen Elektrolytlösungen, insbesondere citrat- und/oder hydrogenphosphat-, phosphat-, borat- und tartrathaltigen Lösungen, im Substratwerkstoff ein Wärmestau eintritt, der für eine Wärmebehandlung bzw. Oberflächenveredlung durch den Einbau von Fremdatomen in den Substratwerkstoff genutzt wird.

6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5 gekennzeichnet dadurch, daß die Spannung kontinuierlich bis zur Zündspannung gesteigert wird und eine Abrasterung erfolgt.
7. Verfahren nach Punkt 1 bis 6 gekennzeichnet dadurch, daß Kombinationen fluorid- und carbonathaltiger Elektrolyte zur Erzeugung festhaftender, harter und flexibler Schichten, Kombinationen von phosphat- und fluoridhaltigen Elektrolyten zur Bildung poröser, saugfähiger Deckschichten und Kombinationen von Fluorid, Carbonat, Hydrogenphosphat, Borat und Triäthylamin zur Bildung glatter, festhaftender, elektrisch isolierender Schichten führen.