



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

160 749

Int.Cl.³

3(51) C 25 D 11/34

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 25 D/ 2293 920

(22) 22.04.81

(45) 29.02.84

- (71) siehe (72)
(72) KURZE, PETER, DR. RER. NAT.; KRYSMANN, WALDEMAR, DIPL.-CHEM.;
MARX, GUENTER, PROF. DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.; BERGER, MARIA; DD;
DITTRICH, KARL-HEINZ, DIPL.-ING.; DD;
(73) siehe (72)
(74) TH KARL-MARX-STADT, BFN/S, 9010 KARL-MARX-STADT, PSF 964

(54) VERFAHREN ZUR ANODISCHEN OXIDATION VON TANTAL UND -LEGIERUNGEN

(57) Durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden elektrisch hochisolierende, haftfeste dichte Ta₂O₅-haltige Schichten mit hoher Spannungsfestigkeit erzeugt. Bei Anwesenheit von Fremdsalzen im Elektrolyten oder als Legierungselemente im Substrat wird die gebildete Schicht mit den entsprechenden Atomen dotiert. Aufgabe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, die Beschichtung bei kurzen Beschichtungszeiten und hoher Stromausbeute bei Verwendung einfacher Elektrolyte zu gewährleisten. Unter Anwendung der Funkenentladung wird an der Anode 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, Borofluorat, Sulfat. So beschichtetes Tantal und seine Legierungen sind in der Elektroindustrie, insbesondere in der Kondensatoren- und Gleichrichtertechnik, für den Reaktor- und chirurgischen Instrumentenbau sowie zur Herstellung von Spindnüssen anwendbar.

229392 0

Verfahren zur anodischen Oxidation von Tantal und -legierungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur anodischen Oxidation von Tantal und -legierungen in wäßrigen Elektrolyten unter extremen Bedingungen zur Erzeugung hochisolierender, dichter Ta_2O_5 -Schichten. Bei Dotierung mit Fremdionen entstehen elektrisch leitende Schichten, die vorzugsweise in der Elektroindustrie anwendbar sind. Die Ta_2O_5 -Schichten sind insbesondere in der Kondensatoren- und Gleichrichtertechnik, für den Reaktor- und chirurgischen Instrumentenbau sowie zur Spinddüsenherstellung einsetzbar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Tantal mit einer isolierenden Ta_2O_5 -haltigen Schicht durch anodische Oxidation in wäßrigen Elektrolyten wie z.B. verdünnte Phosphorsäure bzw. deren Alkalisalzlösungen, Zitronensäure u.a. überzogen wird. Dieses Verfahren wird z.B. in den Erfindungsanmeldungen US 53613, DE-OS 2558240 beschrieben, um auf einem porösen Anodenkörper aus Tantal einen dielektrischen Tantaloxidfilm zu erzeugen, der für die Herstellung von Feststoffkondensatoren verwendet wird.

Die nach diesem Verfahren hergestellten Schichten weisen eine Reihe von Nachteilen auf. So enthalten sie mehr oder weniger viele Fehlstellen in Form von Poren, Schwachstellen, Inhomogenitäten u.a.. Dadurch wird die elektrische Isolationsfähigkeit der Schicht vermindert. Das führt zwangsläufig zum Ausfall des Bauelementes oder ist die Ursache für die Bildung

von Lokalelementen und damit für eine erhöhte Korrosion.

Die Herstellung der Ta_2O_5 -Schichten ist unter diesen Herstellungsbedingungen sehr zeitaufwendig und wird teilweise nur mit hohem gerätetechnischen Aufwand erreicht.

In dem DD-WP 124088 wird beschrieben, daß Schwachstellen im Dielektrikum selbstheilender elektrischer Kondensatoren mit aufgedampften Metallbelägen als Elektroden und mit Kunststoff als Dielektrikum durch einen Zweistufen-Ausheilvorgang mit Spannungsimpulsen in mehreren Stufen und einem nachfolgenden Formierprozeß ohne Durchschläge, beseitigt werden. Das führt aber dazu, daß das Metall auf Grund der einhergehenden Wärmeentwicklung verdampft und an anderen Stellen kondensiert, so daß auch dadurch die gewünschte hohe elektrische Isolationsfähigkeit nicht erreicht wird und außerdem der Prozeß sehr zeitaufwendig wie auch technisch sehr aufwendig ist.

Gemäß DD-WP 142360 wird ein Verfahren zur Erzeugung $\alpha-Al_2O_3$ -haltiger Schichten auf Aluminiummetallen beschrieben. Dieses Verfahren ist insbesondere für Metalle mit niedrigem Schmelzpunkt geeignet, und es müssen Zündspannungen über 100 V bei Elektrolyttemperaturen von 20 - 60 °C angelegt werden. Das Anwendungsgebiet dieser Erfindung ist ein grundsätzlich anderes.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Ta_2O_5 -haltige Schichten auf Tantal und -legierungen für die industrielle Verwertung zu schaffen, die verbesserte Isolationseigenschaften und hohe Spannungsfestigkeiten aufweisen und bei Dotierung mit Fremdionen elektrisch leitfähig sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von elektrisch isolierenden Schichten mit hoher Spannungsfestigkeit auf Tantal und dessen Legierungen unter Verwendung von wäßrigen, vorzugsweise sulfathaltigen Elektrolyten bei Arbeitsspannungen von < 100 V zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß unter

Anwendung der Funkenoxidation in ausgewählten Elektrolyten hochisolierende, gleichmäßige, dichte Ta_2O_5 -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 , Na_2SiO_3 , ZnF_2 Atome eingelagert 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 sulfathaltige Elektrolyte für die Funkenentladung bei diesem Verfahren besonders eignen. Der entscheidende Einfluß der Anionen wird auch durch die Zündspannung in verschiedenen Elektrolytkombinationen bestätigt. Das Katoden-Anoden-Verhältnis ist von untergeordneter Bedeutung, da es keinen Einfluß auf die 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 eignen sich insbesondere V2A und Graphit. Das Verfahren wird in einer Elektrolytkombination der vorgenannten Anionen mit und ohne Zusatzstoffe bei Spannungen von 50 V aufwärts und einer Elektrolyttemperatur bis 360 K durchgeführt. Dabei treten fiktive Stromdichten von 100 - 200 A/dm² auf. Die wahren Stromdichten liegen wesentlich höher, da der Reaktionsablauf über Partialanoden mit sehr kleiner Fläche erfolgt und in Entladungsimpulsen in der Größenordnung von 10⁵ Impulsen/cm² widergespiegelt wird. Die Güte der Oberfläche wird durch die Größe, Gleichmäßigkeit und Häufigkeit der Impulse bestimmt. Besonders gute Oberflächen werden durch Verwendung von Impulsgeneratoren erreicht. Bei Anwendung von Gleichspannungen erhält 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 erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine Beschichtungsgeschwindigkeit an vorher gebeizten Proben von > 5 cm²/min bei einem Stromfluß von ca. 2 A, wobei eine Schichtdicke bis 3 µm erreicht wird. Es hat sich gezeigt, daß eine willkürliche

Erhöhung der Arbeitsspannung ungeeignet ist, da neben einem erhöhten Substratabtrag die Schicht ungleichmäßig ausgebildet ist. Zweckmäßig ist es, die Spannung kontinuierlich bis zur Zündspannung zu steigern.

Durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden hohe Stromausbeuten 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.

Die zu beschichtenden gebeizten und voroxidierten Proben werden in einer der vorgenannten Anionen enthaltenden Elektrolytkombination anodisch so behandelt, daß kontinuierlich die Spannung von 0 V bis zur Zündspannung (ca. 50 V) erhöht wird. Dabei tritt für das erfindungsgemäße Verfahren ein charakteristisches Strom-Spannungs-Verhalten auf.

Nach einem ausgeprägten Passivbereich ist eine transpassive Auflösung bzw. Schichtformierung zu erkennen. Nach diesem Formierungsprozeß tritt ein Stromabfall ein, der mit einer dem erfindungsgemäßen Verfahren charakteristischen Gelbfärbung der Oberflächenschicht einhergeht, dann in eine plötzlich einsetzende Funkenentladung bei erhöhter Spannung übergeht und damit zur Schichtbildung führt. Der Vorgang der Schichtbildung ist abgeschlossen, wenn der Stromfluß gleich Null ist.

Nach dem Schichtbildungsprozeß unter Funkenentladung kann eine Wiederholung der Entladung erreicht werden, wenn die Spannung um 5 V, bei einigen Elektrolyten bis zu 15 V, erhöht wird. Mit dieser wiederholten "Abrasterung" wird eine Ausheilung der Oberfläche erreicht.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an 2 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1:

In einem Elektrolyten, der je 0,8 m Fluorid- und Sulfationen enthält, wird eine entfettete alkalisch gebeizte Tantal-Probe bei einer Anodenspannung von 80 V und bei einer Elektrolyt-

temperatur von 338 K unter Funkenentladung oxidiert. Dabei werden geschlossene Deckschichten, bestehend aus zusammengesinterten Schmelzperlen erhalten, die teilweise an den Enden überlappt sind. Der mittlere Korndurchmesser beträgt $3\text{ }\mu\text{m}$ und die Schichtdicke etwa $5\text{ }\mu\text{m}$. Die Haftfestigkeit der erzeugten Schicht beträgt ca. 15 MPa und es werden hohe Spannungsfestigkeiten ermittelt. Als Schichtbestandteil wurde Ta_2O_5 identifiziert.

Ausführungsbeispiel 2:

In einem Elektrolyten, der 0,5 m an Phosphat und 0,5 m an Fluorid ist, und mit H_2SO_4 auf pH 5 eingestellt wurde, wird eine entfettete und gebeizte Probe aus Tantal bei einer Anodenspannung von 85 V und bei einer Elektrolyttemperatur von 308 K unter Funkenentladung oxidiert. Dabei werden Deckschichten mit Schichtdicken von $1\text{ }\mu\text{m}$ erreicht, wobei die Schicht festhaftend und geschlossen ist. Die Schichten zeigen eine erhöhte Spannungsfestigkeit und eine Haftfestigkeit um 20 MPa. Mittels analytischer Methoden wurde Ta_2O_5 als Schichtbestandteil identifiziert.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur anodischen Oxidation von Tantal und -legierungen in wäßrigen Elektrolytlösungen unter Verwendung von Gleich- und/oder Wechsel- und/oder Impulsspannungen bei Anwendung der Funkenentladung und eines Katoden-Anoden-Verhältnisses $\geq 1 : 1$, einer auf die wahre Bearbeitungsfläche bezogene Stromdichte von größer 100 A/dm^2 gekennzeichnet dadurch, daß die Anodenspannungen Werte unter 100 V betragen, bei Temperaturen bis 360 K gearbeitet wird und vorzugsweise sulfathaltige Anionen bestimmend für die Bildung der Ta_2O_5 -haltigen Schichten sind.
2. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß die Spannung kontinuierlich bis zur Zündspannung gesteigert wird und eine Abrasterung erfolgt und durch Erhöhung der Spannung um $\geq 5 \text{ V}$ bis max. 15 V eine Ausheilung der Schicht erreicht wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2 gekennzeichnet dadurch, daß bei Anwendung von Wechselspannungen im Bereich zwischen 10 Hz bis 100 Hz in Verbindung mit aus gleichen Werkstoffen bestehenden Elektroden gearbeitet wird.