



(10) **AT 516503 A4 2016-06-15**

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 50467/2015 (51) Int. Cl.: **C25D 5/30** (2006.01)  
(22) Anmeldetag: 09.06.2015 **C25D 5/18** (2006.01)  
(43) Veröffentlicht am: 15.06.2016

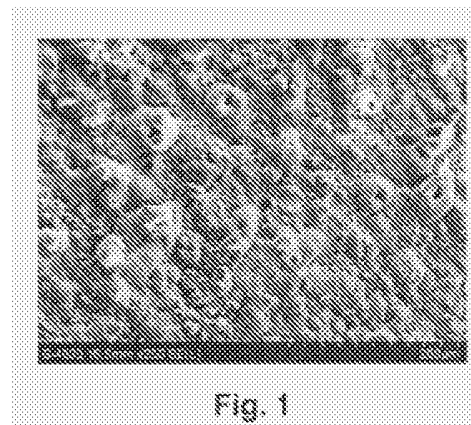
(56) Entgegenhaltungen:  
WO 03039609 A1  
WO 2011153228 A2  
US 2011114497 A1  
US 2013056360 A1  
KR 20140099690 A  
CN 101555597 A

(71) Patentanmelder:  
HAPPY PLATING GMBH  
2700 Wiener Neustadt (AT)

(74) Vertreter:  
Babeluk Michael  
1080 Wien (AT)

(54) **ELEKTROLYT ZUR PLASMAELEKTROLYTISCHEN OXIDATION**

(57) Die Erfindung betrifft einen Elektrolyt zur plasmaelektrolytischen Oxidation von aus Leichtmetall und/oder Leichtmetalllegierungen hergestellten Werkstücken enthaltend eine Salzlösung, wobei zumindest ein Salz oder eine Kombination zweier oder mehrerer Salze aus einer Gruppe ausgewählt ist, die Metallsalze, insbesondere Borate, Phosphate, Nitrate, Sulfate, Aluminate, Silikate, Manganate, Molybdate, Wolframate, und/oder Salze von organischen Säuren, insbesondere Methansulfonate und/oder Amidosulfonate, und/oder Metallkomplexe sowie Kombinationen hieraus enthält, wobei anorganische nichtmetallische Partikel in dieser Salzlösung suspergiert sind, sowie ein Verfahren zur plasmaelektrolytischen Oxidation von aus Leichtmetall und/oder Leichtmetalllegierungen hergestellten Werkstücken.



## Z U S A M M E N F A S S U N G

Die Erfindung betrifft einen Elektrolyt zur plasmaelektrolytischen Oxidation von aus Leichtmetall und/oder Leichtmetalllegierungen hergestellten Werkstücken enthaltend eine Salzlösung, wobei zumindest ein Salz oder eine Kombination zweier oder mehrerer Salze aus einer Gruppe ausgewählt ist, die Metallsalze, insbesondere Borate, Phosphate, Nitrate, Sulfate, Aluminate, Silikate, Manganate, Molybdate, Wolframate, und/oder Salze von organischen Säuren, insbesondere Methansulfonate und/oder Amidosulfonate, und/oder Metallkomplexe sowie Kombinationen hieraus enthält, wobei anorganische nichtmetallische Partikel in dieser Salzlösung suspergiert sind, sowie ein Verfahren zur plasmaelektrolytischen Oxidation von aus Leichtmetall und/oder Leichtmetalllegierungen hergestellten Werkstücken.

Fig. 1

Die Erfindung betrifft einen Elektrolyten zur plasmaelektrolytischen Oxidation von aus Leichtmetall und/oder Leichtmetalllegierungen hergestellten Werkstücken enthaltend eine Salzlösung, wobei zumindest ein Salz oder eine Kombination zweier oder mehrerer Salze aus einer Gruppe ausgewählt ist, die Metallsalze, insbesondere Borate, Phosphate, Nitrate, Sulfate, Aluminate, Silikate, Manganate, Molybdate, Wolframate, und/oder Salze von organischen Säuren, insbesondere Methansulfonate und/oder Amidosulfonate, und/oder Metallkomplexe sowie Kombinationen hieraus enthält, sowie ein Verfahren hierzu.

Werkstücke aus Leichtmetallen, insbesondere Aluminium, Magnesium und Titan, werden in der Technik aufgrund ihres geringen Gewichts, aber auch aufgrund ihrer Eigenschaft, an ihrer Oberfläche eine dichte, festhaftende Oxidschicht auszubilden, vielseitig eingesetzt. Elektrochemische Verfahren zur Ausbildung dieser Oxidationsschichten sind seit langem bekannt, für dekorative Schichten werden üblicherweise Spannungen bis 25 V, für härtere und/oder dickere Schichten bis etwa 100 V verwendet.

Des Weiteren sind hochenergetische Abscheideverfahren bekannt geworden, bei denen unter der Bezeichnung plasmaelektrolytische Oxidation ("PEO") eine Beschichtung von Werkstücken bei hohen Spannungen durchgeführt wird, wobei es zu starken lokalen Bogenentladungen ("microarcs") unter Ausbildung eines leitfähigen Plasmakanals zwischen Elektrolyt und Werkstück, der in seinem Inneren innerhalb weniger Mikrosekunden Temperaturen zwischen 5.000 und 20.000 K aufweist, kommt. Dies führte zur Entstehung einer keramischen Schicht mittels plasmachemischer Reaktion, die eine hohe Härte und Abriebsfestigkeit sowie eine hervorragende Haftfestigkeit aufweist.

In der WO 2012/107754 A2 wird ein derartiges plasmaelektrolytisches Verfahren beschrieben, bei welchem mittels trapezförmiger Pulse die Oxidation von metallischen Substraten erfolgt. Ein ähnliches Verfahren ist auch in der WO 2008/120046 A1 beschrieben.

Eine zusätzliche Möglichkeit zur Steuerung der Schichteigenschaften ist der Einbau von Partikeln, die im Elektrolyten dispergiert sind. Der Einbau von unmodifizierten Oxiden, Carbiden und Nitriden unter Verwendung von Wechselstrom ist im Artikel

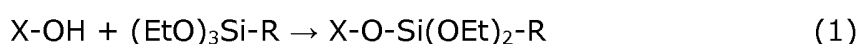
von V.N. Malyshev, K.M. Zorin, *"Features of microarc oxidation coatings formation technologies in slurry electrolytes"*, Appl. Surf. Sci. 254 (2007), 1511-1516 beschrieben. Eine Kontrolle der oberflächlichen Ladung der Partikel ist bei diesem Verfahren nur über den pH-Wert des Elektrolyten möglich. Damit ist der plasmaelektrolytische Oxidationsprozess nur in bestimmten pH-Bereichen möglich, was eine erhebliche Einschränkung in der Auswahl der in Frage kommenden Partikel darstellt.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, einen Elektrolyten sowie ein Verfahren bereitzustellen, um eine verbesserte Schicht durch plasmaelektrolytische Oxidation herzustellen, deren Eigenschaften sowohl durch die im Elektrolyten dispergierten Partikel als auch durch die elektrischen Parameter der Abscheidung bestimmt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass anorganische nichtmetallische Partikel in dieser Salzlösung suspendiert sind. Hierbei sind bevorzugterweise die anorganischen nichtmetallischen Partikel aus einer Gruppe ausgewählt, die in der Salzlösung des Elektrolyten unlösliche Oxide, Hydroxide oder Silikate enthält.

Hierbei weisen die anorganischen nichtmetallischen Partikel einen durchschnittlichen Durchmesser von mindestens 10 nm auf und sind bevorzugterweise oberflächenmodifiziert, sodass ihre Oberflächenenergie und/oder Zetapotential in Hinblick auf ihren Ausgangszustand erhöht oder reduziert ist. Eine derartige Oberflächenmodifikation bewirkt, dass die anorganischen nichtmetallischen Partikel gleichmäßig im Elektrolyten suspendiert sind, was einen gleichmäßigen Einbau in die Oxidationsschicht während des Abscheideverfahrens ermöglicht.

Die Oberflächen von Oxiden, Silikaten, Gläsern, vielen Mineralien, aber auch von oxidierbaren Metallen sind mit Hydroxylgruppen belegt. Diese Hydroxylgruppen sind chemisch reaktiv und können zum Beispiel mit Siloxanen gemäß dem Reaktionsschema



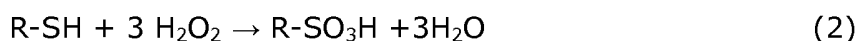
reagieren. Dadurch werden die chemischen Eigenschaften der Oberfläche der Partikel dahingehend geändert, dass die funktionelle Gruppe des Siloxans die chemischen Oberflächeneigenschaften bestimmt.

Diese Modifikation kann sowohl in einem organischen Medium, wie beispielsweise Toluol, als auch in wässriger Lösung durchgeführt werden.

Um Partikel im Größenbereich von Mikrometern bis Nanometern in einer stabilen Suspension zu halten, ist es erforderlich, dass diese Partikel eine elektrische Oberflächenladung aufweisen, wodurch sie sich in Suspension elektrostatisch abstoßen, was ein Ausflocken verhindert.

Diese elektrische Oberflächenladung (Zetapotenzial) kann auch dazu verwendet werden, die Partikel elektrophoretisch an eine entgegengesetzt geladene Elektrodenoberfläche anzulagern. Zusammen mit der plasmaelektrolytischen Oxidation ist es so möglich, siloxanmodifizierte Partikel in eine plasmaelektrolytisch hergestellte Schicht einzulagern. Dies kann zum Beispiel dazu verwendet werden, um höhere Schichtdicken zu erzeugen oder bestimmte Eigenschaften der Partikel (z.B. chemische Zusammensetzung oder Strukturmerkmale) auf die Schicht zu übertragen.

Je nach pH-Wert des Elektrolyten ist eine positive oder negative Oberflächenladung anzustreben. Eine positive Ladung wird zum Beispiel durch die Verwendung von Siloxanen mit Aminogruppen, z.B. 3-Aminopropyltrimethoxysilan, erreicht. Die Aminogruppen werden im sauren Milieu protoniert, wodurch das derart modifizierte Teilchen eine positive Oberflächenladung erhält. Alternativ dazu kann durch die Verwendung von 3-Mercaptopropyltrimethoxysiloxan und die anschließende Oxidation zu Sulfonsäure nach der Reaktionsgleichung



eine negative Oberflächenladung im neutralen und basischen Medium erreicht werden. Die Modifikation der Oberfläche bewirkt einerseits eine hohe Oberflächenladung der Partikel im betreffenden Elektrolyten zur Verhinderung der Ausfällung, andererseits können die Partikel im Zuge des Abscheideverfahrens elektrophoretisch zur Elektrodenoberfläche transportiert werden. Auf diese Art kann

die Einbaurrate der Partikel in die entstehende Oxidschicht über die elektrischen Parameter gesteuert werden.

Hierbei sind bevor besonders bevorzugt Oberflächenmodifikationen mittels reaktiver Verbindungen vorgesehen, die aus einer Gruppe gewählt sind, die Silizium- und/oder Germaniumverbindungen, insbesondere Germaniumhalogenide und/oder Siloxane und/oder halogenierte Silane enthält.

In einer alternativen Ausführung des erfindungsgemäßen Elektrolyten sind die anorganischen nichtmetallischen Partikel aus einer Gruppe ausgewählt, die Tonminerale, insbesondere Bentonit, Kaolinit und/oder Montmorillonit enthält. Diese Tonminerale haben von Natur aus eine günstige Oberflächenenergie beziehungsweise Zetapotential, die zu einer stabilen Elektrolytsuspension führt.

Die Erfindung betrifft des Weiteren ein Verfahren zur plasmaelektrolytischen Oxidation von aus Leichtmetall und/oder Leichtmetalllegierungen hergestellten Werkstücken mit einem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Elektrolyten.

In einer ersten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, dass die plasmaelektrolytische Oxidation mittels Gleichstrom, insbesondere bei einer Spannung von 250 V bis 700 V erfolgt. Besonders bevorzugt ist hierbei, dass die Stromdichte zwischen  $1 \text{ A/dm}^2$  und  $30 \text{ A/dm}^2$  beträgt. Derart hergestellte Oxidationsschichten weisen eine besonders kompakte, dichte Schicht auf, die nur eine sehr geringe Porosität aufweist. Eine derartig geringe Porosität ist insbesondere dann gewünscht, wenn eine besonders hohe Korrosionsfestigkeit des Werkstücks erforderlich ist.

Alternativ hierzu erfolgt die plasmaelektrolytische Oxidation mittels Pulsverfahren, wobei anodische Pulse bevorzugterweise mit einer Spannung von 250 V bis 700 V angelegt werden. Hierbei ist besonders bevorzugter Weise vorgesehen, dass während der anodischen Pulse die Stromdichte zwischen  $1 \text{ A/dm}^2$  und  $30 \text{ A/dm}^2$  beträgt. Der Einsatz des Pulsverfahrens hat den Vorteil, dass durch gezielte Steuerung der Pulse die plasmachemische Reaktion an der Oberfläche des Werkstücks kontrolliert werden kann. Damit lassen sich insbesondere eine geringe Oberflächenrauigkeit sowie eine geringere Porosität der Oxidationsschicht auf dem Werkstück erzielen. Untersuchungen der Anmelderin haben zudem gezeigt, dass

sich eine höhere Pulsfrequenz positiv auf die Korrosionsfestigkeit der beschichteten Werkstücke auswirkt.

Um die die Eigenschaften der Oxidationsschicht in Hinblick auf ihre Porosität, ihrer Haftfestigkeit und/oder Abriebsfestigkeit variieren zu können, werden in einer weiteren Ausführung der Erfindung zusätzlich kathodische Pulse angelegt, deren Spannung vorzugsweise zwischen 30 V und 200 V beträgt.

Hierbei ist besonders bevorzugt vorgesehen, dass die Strompulse eine Dauer von zumindest 5  $\mu$ s aufweisen und durch Pausen von zumindest 3  $\mu$ s getrennt sind.

Weitere Variationsmöglichkeiten ergeben sich durch die Überlagerung der anodischen und/oder kathodischen Strompulse mit einem konstanten Basisstrom.

Schließlich können auch während der Herstellung der Oxidationsschicht auf dem Werkstück die Stärke und/oder Dauer der anodischen und/oder kathodischen Strompulse variiert werden.

Im Folgenden wird anhand von nichteinschränkenden Ausführungsbeispielen mit zugehörigen Figuren die Erfindung näher erläutert. Hierin zeigen

Fig. 1 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer mit oberflächenmodifizierten SiO<sub>2</sub>-Partikeln hergestellten PEO-Schicht,

Fig. 2 das EDX-Spektrum der Oberfläche aus Fig. 1,

Fig. 3 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Querschliffs durch die PEO-Schicht aus Fig. 1,

Fig. 4 das EDX-Spektrum eines Querschliffs aus der PEO-Schicht aus Fig. 3,

Fig. 5 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer mit Bentonit-Zusatz hergestellten PEO-Schicht,

Fig. 6 das EDX-Spektrum der Oberfläche aus Fig. 5,

Fig. 7 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Querschliffs durch die PEO-Schicht aus Fig. 5,

Fig. 8 das EDX-Spektrum eines Querschliffs aus der PEO-Schicht aus Fig. 7 und

Fig. 9 ein Röntgendiffrakrogramm der PEO-Schicht aus Fig. 7.

Beispiel 1: Beschichtung mit oberflächenmodifiziertem Aerosil 200

a.) Modifikation der Aerosil-Partikel und Herstellung des Elektrolyten

25 g Aerosil 200 (eine nichtporöse, amorphe Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , Evonik Industries) wurden in 1 l n-Butanol suspendiert. Anschließend wurden eine Lösung aus 20 ml 35%ige Salzsäure, 200 ml 3-Mercaptopropyltrimethoxysiloxan und 20 ml Wasser sowie eine Lösung von 120 ml 3-Mercaptopropyltrimethoxysiloxan in 100 ml n-Butanol hinzugefügt und die Mischung bei  $40^\circ\text{C}$  8 bis 10 Stunden gerührt. Danach wurde eine Lösung von 40 ml 25%igem Ammoniak, 200 ml 3-Mercaptopropyltrimethoxysiloxan und 100 ml n-Butanol zugegeben und die Mischung über Nacht gerührt.

Nach dem Abfiltrieren, Waschen und Trocknen wurde das modifizierte Aerosil in 2 l 35%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  aufgenommen und 24 Stunden bei  $60^\circ\text{C}$  gerührt, um die oberflächlich gebundenen Thiolgruppen zu Sulfonsäure zu oxidieren.

Das so erhaltene oberflächenmodifizierte Aerosil wurde einem Elektrolyten, bestehend aus einer Lösung von 3 g/l KOH und 3 g/l  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  in einer Konzentration von 30 g/l zugesetzt.

b.) Durchführung des PEO-Prozesses

Als Substrat wurde ein 1 mm starkes Blech aus der industriell verbreiteten Aluminiumlegierung 6082 mit den Maßen 25 mm x 100 mm verwendet.

Zur Herstellung der Schicht wurde ein bipolarer Rechteckpuls verwendet, wobei die anodische und kathodische Stromdichte  $10 \text{ A}/\text{dm}^2$  und die jeweilige Pulsdauer

500  $\mu$ s betrug, was einer Frequenz von 1 kHz entspricht. Die Beschichtungsdauer betrug 30 Minuten.

Die rasterelektronischen Aufnahmen gemäß den Figs. 1 und 3 sowie den zugehörigen EDX-Spektren gemäß den Figs. 2 und 4 zeigen die Entstehung einer kompakten, dichten Schicht durch das Vorhandensein der oberflächenmodifizierten Partikel im Elektrolyten, die im Gegensatz zu den partikelfrei hergestellten Schichten nur eine geringe Porosität aufweist.

Beispiel 2: Schicht mit Bentonit

a.) Herstellung des Elektrolyten

Zu einem Elektrolyten bestehend aus 3 g/l NaOH und 3 g/l Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> wurden 30 g/l Bentonit zugegeben und gerührt, bis eine gleichmäßige Suspension entstanden ist.

b.) Durchführung des PEO-Prozesses

Als Substrat diente ein 1 mm starkes Blech aus der kupferhaltigen Aluminiumlegierung 2017 mit den Abmessungen 25 mm x 100 mm. Zur Herstellung der Schicht wurde ein bipolarer Rechteckpuls verwendet, wobei die anodische und kathodische Stromdichte 10 A/dm<sup>2</sup> und die jeweilige Pulsdauer 500  $\mu$ s betrug, was einer Frequenz von 1 kHz entspricht. Die Beschichtungsdauer betrug 30 Minuten.

Die Zugabe dieser Partikel bewirkte ebenfalls die Ausbildung einer verhältnismäßig dicken, kompakten und porenarmen Schicht, wobei in diesem Fall die Schichtstruktur des Montmorillonits (Hauptbestandteil von Bentonit) zumindest teilweise erhalten bleibt, wie anhand der röntgendiffraktometrischen Messung gemäß der Fig. 9 nachgewiesen wurde.

## P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Elektrolyt zur plasmaelektrolytischen Oxidation von aus Leichtmetall und/oder Leichtmetalllegierungen hergestellten Werkstücken enthaltend eine Salzlösung, wobei zumindest ein Salz oder eine Kombination zweier oder mehrerer Salze aus einer Gruppe ausgewählt ist, die Metallsalze, insbesondere Borate, Phosphate, Nitrate, Sulfate, Aluminate, Silikate, Manganate, Molybdate, Wolframate, und/oder Salze von organischen Säuren, insbesondere Methansulfonate und/oder Amidosulfonate, und/oder Metallkomplexe sowie Kombinationen hieraus enthält, dadurch gekennzeichnet, dass anorganische nichtmetallische Partikel in dieser Salzlösung suspendiert sind.
2. Elektrolyt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen nichtmetallischen Partikel aus einer Gruppe ausgewählt sind, die in der Salzlösung unlösliche Oxide, Hydroxide oder Silikate enthält.
3. Elektrolyt nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen nichtmetallischen Partikel einen durchschnittlichen Durchmesser von mindestens 10 nm aufweisen, und bevorzugterweise oberflächenmodifiziert sind, sodass ihre Oberflächenenergie und/oder Zetapotential in Hinblick auf ihren Ausgangszustand erhöht oder reduziert ist.
4. Elektrolyt nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen nichtmetallischen Partikel mittels reaktiver Verbindungen modifiziert sind, die aus einer Gruppe gewählt sind, die Silizium- und/oder Germaniumverbindungen, insbesondere Germaniumhalogenide und/oder Siloxane und/oder halogenierte Silane enthält.
5. Elektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen nichtmetallischen Partikel aus einer Gruppe ausgewählt sind, die Tonminerale, insbesondere Bentonit, Kaolinit und/oder Montmorrillonit enthält.

6. Verfahren zur plasmaelektrolytischen Oxidation von aus Leichtmetall und/oder Leichtmetalllegierungen hergestellten Werkstücken, gekennzeichnet durch einen Elektrolyten nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die plasmaelektrolytische Oxidation mittels Gleichstrom, insbesondere bei einer Spannung von 250 V bis 700 V erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Stromdichte zwischen  $1 \text{ A/dm}^2$  und  $30 \text{ A/dm}^2$  beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die plasmaelektrolytische Oxidation mittels Pulsverfahren erfolgt, wobei anodische Pulse bevorzugterweise mit einer Spannung von 250 V bis 700 V angelegt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Stromdichte während der anodischen Pulse zwischen  $1 \text{ A/dm}^2$  und  $30 \text{ A/dm}^2$  beträgt.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich kathodische Pulse angelegt werden, deren Spannung vorzugsweise zwischen 30 V und 200 V beträgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Strompulse eine Dauer von zumindest  $5 \mu\text{s}$  aufweisen und durch Pausen von zumindest  $3 \mu\text{s}$  getrennt sind.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die anodischen und/oder kathodischen Strompulse mit einem konstanten Basisstrom überlagert werden.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass während der Herstellung der Oxidationsschicht auf dem Werkstück aus Leichtmetall oder Leichtmetalllegierung die Stärke und/oder Dauer der anodischen und/oder kathodischen Strompulse variiert werden.

15. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 6 bis 14 zur plasmalektrolytischen Oxidation von Werkstoffen aus Leichtmetallen und deren Legierungen, insbesondere aus Aluminium, Magnesium, Titan, Beryllium, Tantal oder Zirkon sowie deren Legierungen.

2015 06 09

Ha

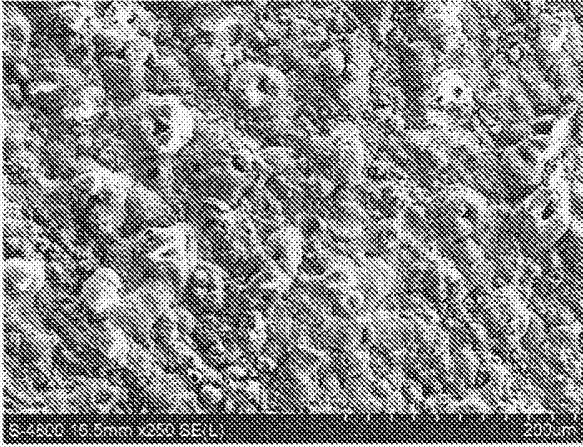


Fig. 1

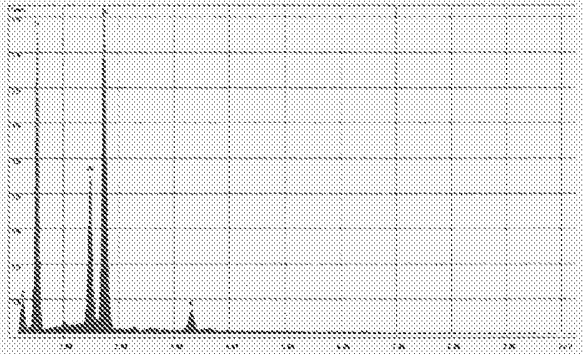


Fig. 2

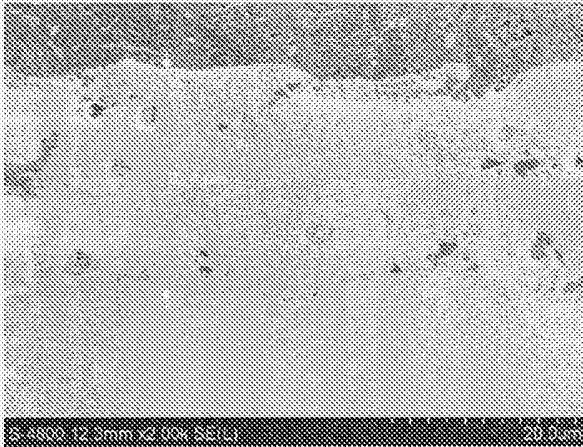


Fig. 3

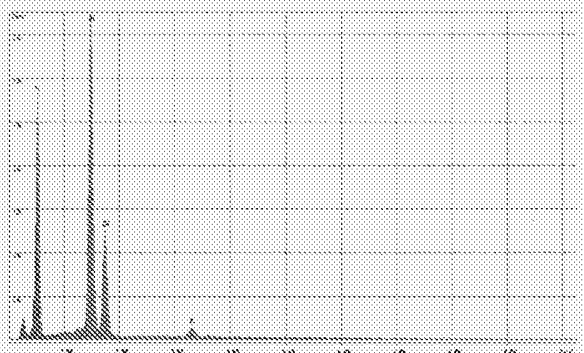


Fig. 4

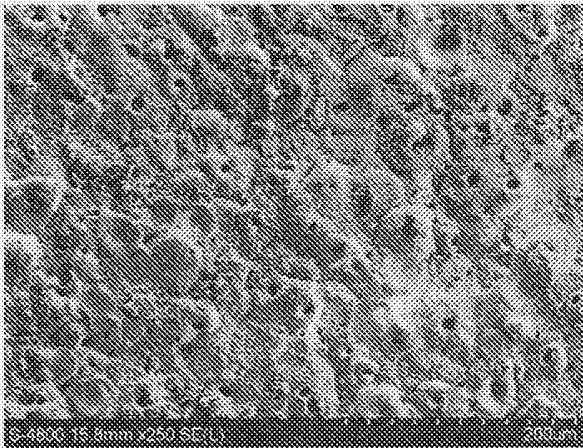


Fig. 5

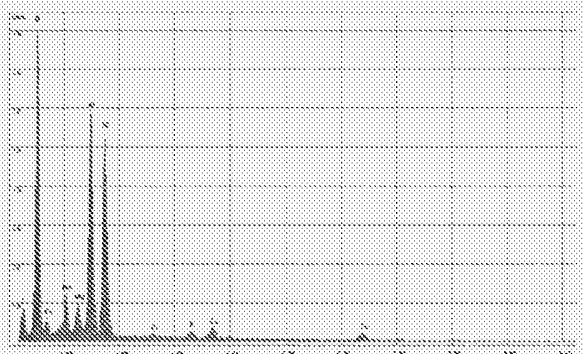


Fig. 6

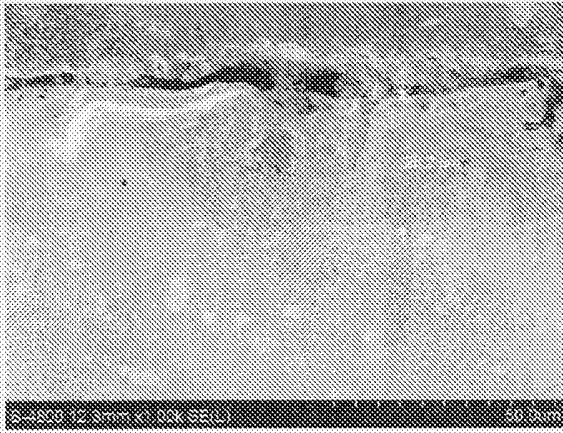


Fig. 7

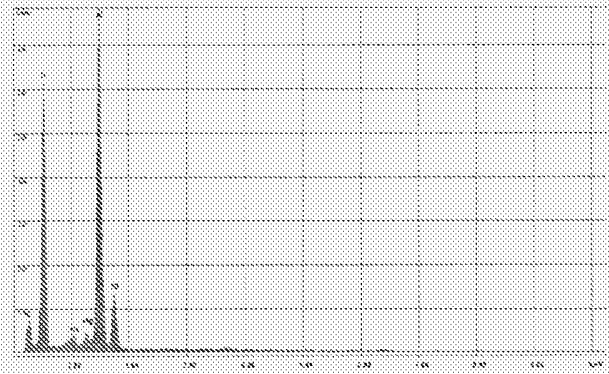


Fig. 8

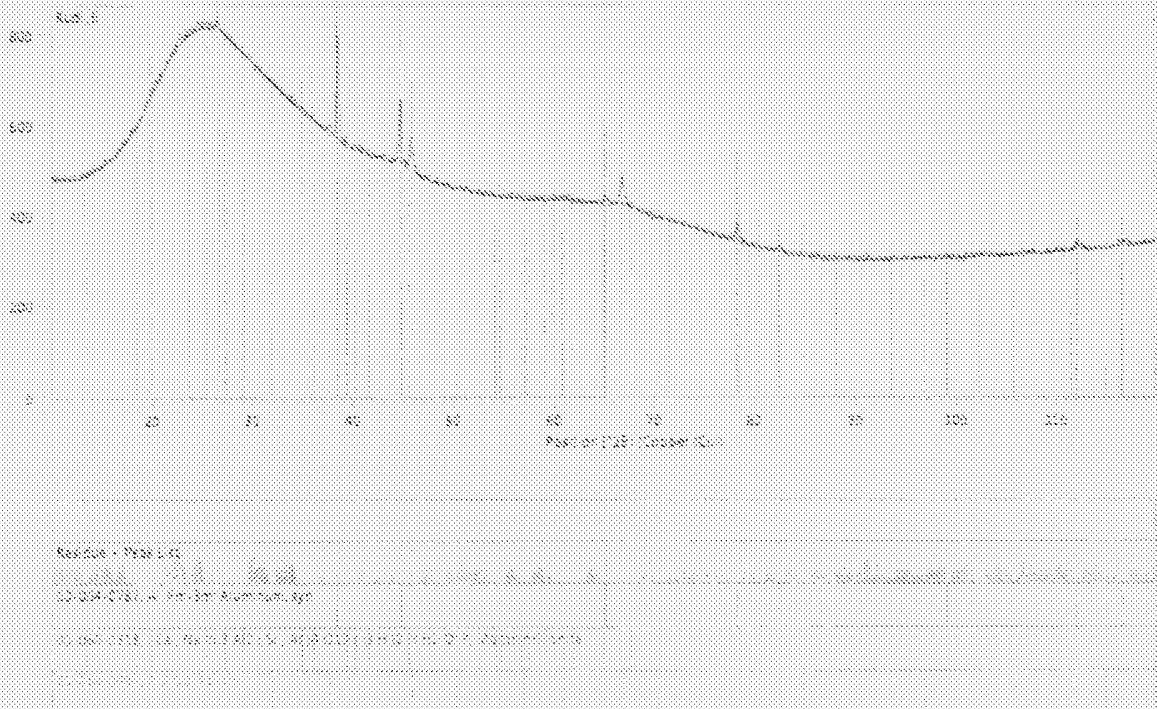


Fig. 9