

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 403 402 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

31.03.2004 Patentblatt 2004/14

(51) Int Cl.7: **C25D 5/42, C25D 3/42**

(21) Anmeldenummer: **02021402.9**

(22) Anmeldetag: **25.09.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

• **De Vries, Hans**

8181 NG Heerde (NL)

• **Härtel, Matthias, Dr.**

51109 Köln (DE)

(71) Anmelder: **Aluminal Oberflächentechnik GmbH
& Co. KG**

56249 Herschbach (DE)

(74) Vertreter:

**Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner
Patentanwälte**

An den Gärten 7

51491 Overath (DE)

(72) Erfinder:

• **Heller, Jörg, Dr.**

51766 Engelskirchen (DE)

(54) **Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Werkstoffen mit Aluminium, Magnesium oder Legierungen von Aluminium und Magnesium**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Werkstoffen mit Aluminium, Magnesium oder Legierungen von Aluminium und Magnesium, wobei der Werkstoff zur Vorbehandlung in einen aluminiumorganischen Elektrolyten

getaucht wird und dort anodisch geschaltet wird und unmittelbar danach die elektrolytische Beschichtung in demselben Elektrolyten erfolgt.

EP 1 403 402 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Werkstoffen mit Aluminium, Magnesium oder Legierungen von Aluminium und Magnesium, wobei der Werkstoff zur Vorbehandlung in einen Elektrolyten getaucht wird und dort anodisch geschaltet wird und unmittelbar danach die elektrolytische Beschichtung in demselben Elektrolyten erfolgt. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird die Qualität der abgeschiedenen Aluminium-, Magnesium- oder Aluminium/Magnesium-Beschichtung verbessert.

[0002] Die Abscheidung von Aluminium, Magnesium oder Aluminium/Magnesium-Legierungen auf Werkstoffen, die aus unedlen Metallen bestehen ist ein probates Mittel um diese Werkstoffe vor Korrosion zu schützen. Sie werden dabei gleichzeitig mit einer dekorativen Beschichtung versehen. Die schützende Metallschicht wird hierbei vorwiegend galvanisch auf dem Werkstoff abgeschieden. Hierbei ist es vorteilhaft, wenn die Aluminium-, Magnesium- oder Aluminium/Magnesium-Schicht auf dem Werkstoff ohne die Aufbringung von metallischen Zwischenschichten zwischen besagter Metallschicht und dem Werkstoff erfolgt. Falls Zwischenschichten zwischen dem Werkstoff und der Oberflächenschicht aus Aluminium, Magnesium oder Aluminium/Magnesium-Legierung aufgebracht sind, besteht die Gefahr der Kontaktkorrosion bedingt durch die aufgebrachte Zwischenschicht. Zusätzlich können thermische Probleme bedingt durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Oberflächenschicht und der Zwischenschicht auftreten.

[0003] Zu den Elektrolyten, die sich im Stand der Technik bewährt haben, gehören Schmelzflusselektrolyte, wie Elektrolyte, die Aluminiumhalogenide oder Aluminiumalkylkomplexe enthalten. Allen diesen Elektrolytsystemen ist gemeinsam, dass der Werkstoff vor der Beschichtung an seiner Oberfläche gereinigt werden muss. So stellt sich vor allem bei Werkstoffen, die aus unedlen Metallen bestehen welche eine Oxidschicht bilden, das Problem, dass diese Oxidschicht vor der Beschichtung vollständig entfernt werden muss. Falls die Oberfläche der Werkstoffe nicht vollständig gereinigt ist, führen auf der Oberfläche anhaftende Verunreinigungen oder Reste der Oxidschicht des Metalls, aus dem der Werkstoff besteht, zu einer Beeinträchtigung der Haftung der nachfolgend elektrolytisch aufgetragenen Metallschicht. Weiterhin ist es möglich, dass an den Stellen, an denen Verunreinigungen auf der Oberfläche vorhanden sind, gar keine Metallschicht aufgebracht wird, da die Verunreinigungen in der Regel nicht elektrisch leitend sind und somit eine elektrolytische Abscheidung an dieser Stelle verhindert wird. Dies führt dann zwangsläufig zu Korrosionsproblemen des fertig beschichteten Werkstoffs an der Stelle, an der die Metallschicht nicht vollständig aufgebracht wurde.

[0004] DE-C3-22 60 191 beschreibt ein Verfahren zur

Vorbereitung von Werkstoffen aus elektrisch leitfähigen Materialien. Hierbei wird der letzte zur Formgebung der Werkstoffe dienende Verfahrensschritt, bei dem eine neue blanke Oberfläche auf dem Werkstoff entsteht, unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einem geeigneten Inertgas oder Inertflüssigkeitsmedium durchgeführt. Nachteilig stellt sich bei diesem Verfahren heraus, dass insbesondere bei der Verwendung von Inertflüssigkeitsmedium, welches die Oberfläche des Werkstoffes bedeckt und somit in den Beschichtungselektrolyten verbracht werden kann, dieses nachfolgend den Elektrolyten verunreinigt oder hydrolysiert. Bei der Verwendung von Inertgasmedien zeigt sich bei der großtechnischen Anwendung das Problem, dass eine absolut sauerstofffreie Inertgasatmosphäre praktisch nicht zu realisieren ist. Spuren von Sauerstoff, die in der Inertgasatmosphäre vorhanden sind, oxidieren sofort die blanke Metalloberfläche des Werkstoffes und führen so zu den bereits beschriebenen Qualitätseinbußen der nachfolgend galvanisch aufgetragenen Metallschicht. Wenn, wie in DE-C3-22 60 191 beschrieben, die blanke Oberfläche durch ein mechanisches Verfahren, wie z. B. Fräsen, Spanen, Sägen oder Bohren, oder durch starkes Verformen des Werkstoffes mit z. B. Walzen oder durch Drahtziehen, Extrudieren oder anderen Verfahren durchgeführt wird, bedingen diese Verfahren eine Zunahme der Fertigungstoleranz des fertigen Werkstoffes. Dies macht Werkstoffe, die nach diesem Verfahren hergestellt werden, nicht geeignet für Anwendungen, bei denen eine hohe Qualitäts- und Fertigungskonstanz notwendig ist.

[0005] In der DE-AS-12 12 213 wird die Vorbehandlung eines Werkstoffes in einer Schutzgasatmosphäre beschrieben. Alternativ kann die Oxidschicht an der Oberfläche des Werkstoffes dadurch entfernt werden, dass der Werkstoff vor Abscheidung der Aluminiumschicht im Elektrolyten, der aus Natriumfluorid und Aluminiumtriethyl hergestellt wird, anodisch geschaltet wird. Anschließend findet eine Umpolung des Stromes statt, sowie eine Abscheidung von Aluminium auf dem Werkstoff. Nachteilig stellt sich heraus, dass der Elektrolyt nur zur Abscheidung von Aluminium auf Werkstoffen verwendet werden kann. Die Abscheidung von Magnesium oder Aluminium/Magnesium-Schichten ist nicht möglich, da durch die Anwesenheit von Halogeniden in dem Elektrolyten bei der anodischen Polung unmittelbar unlösliche Magnesiumhalogenid-Verbindungen entstehen würden, die eine Abscheidung von Magnesium oder Aluminium/Magnesium auf dem Werkstoff verhindern. Die entstehenden Magnesiumhalogenide würden sofort den Stromfluss im Elektrolyten durch Blockierung der Elektroden unterbinden.

[0006] DE-AS-21 22 610 beschreibt ein Verfahren zur anodischen Vorbehandlung von Leichtmetallen für die galvanische Abscheidung von Aluminium. Die Reinigung der Bauteile erfolgt durch Behandlung der Leichtmetallwerkstoffe in einem Schmelzelektrolyten, wobei die Stoffe anodisch belastet werden. Die so gereinigten

Leichtmetallwerkstoffe werden elektrolytfeucht, also noch mit dem Schmelzelektrolyten belastet, in eine Aluminiumzelle eingesenkt. Hierbei ist nicht auszuschließen, dass noch Luftsauerstoff an den vorbehandelten Werkstoff gelangt und diesen an der Oberfläche wieder oxidiert. Weiterhin findet eine Verunreinigung des Aluminiumelektrolyten durch den Oberflächenbehandlungselektrolyten, der ein Schmelzelektrolyt ist, statt. Nur dann, wenn der Werkstoff aus Beryllium oder Aluminium besteht, ist es möglich, dass der Werkstoff in dem Schmelzelektrolyten, der zur Oberflächenbehandlung durch anodische Oxidation des Werkstoffes dient, auch zur galvanischen Abscheidung von Aluminium auf dem Beryllium- oder Aluminiumwerkstoff benutzt wird. Der in DE-AS- 21 22 610 beschriebene Schmelzelektrolyt ist nur geeignet Beryllium- oder Aluminiumwerkstoffe vorzubehandeln, um diese nachfolgend in demselben Schmelzelektrolyten mit Aluminium zu beschichten. Der Schmelzelektrolyt ist nicht geeignet um Aluminium-, Magnesium- oder Aluminium/Magnesium-Schichten auf anderen Werkstoffen galvanisch aufzubringen.

[0007] DE-A1-198 55 666 beschreibt einen Elektrolyten, der zur Abscheidung von Aluminium/Magnesium-Legierungsschichten geeignet ist. Der offenbarte aluminiumorganische Elektrolyt enthält $K[AlEt_4]$ oder $Na[Et_3Al-H-AlEt_3]$, sowie $Na[AlEt_4]$, sowie Trialkylaluminium. Der Elektrolyt kann als toluolische Lösung vorliegen. Die elektrolytische Abscheidung von Aluminium/Magnesium-Legierungsschichten aus dem beschriebenen Elektrolyten wird unter Verwendung einer löslichen Aluminium- und einer ebenfalls löslichen Magnesiumanode oder unter Verwendung einer Anode aus Aluminium/Magnesium-Legierung durchgeführt. Bei dem beschriebenen Verfahren wird durch eine Vorelektrolyse die Elektrolytzusammensetzung so eingestellt, dass die abgeschiedene Schicht das gewünschte Aluminium/Magnesium-Verhältnis aufweist. Alternativ kann auch $Mg[AlEt_4]_2$ zum Elektrolyten zugegeben werden. DE-A1-198 55 666 lehrt somit, dass das Verhältnis von Aluminium und Magnesium in der abgeschiedenen Aluminium/Magnesium-Schicht sehr stark von dem Konzentrationsverhältnis von Magnesium und Aluminium in dem Elektrolyten abhängt. Wie bei allen Verfahren des Standes der Technik ist eine große Sorgfalt bei der Vorbehandlung der zu beschichtenden Werkstoffe notwendig, da Verunreinigungen der Werkstoffoberfläche durch Oxidation oder durch andere Einflüsse zu einer verminderten Qualität der galvanisch abgeschiedenen Metallschicht führen.

[0008] Die technische Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ein Verfahren bereitzustellen, bei dem Aluminium-, Magnesium- oder Aluminium/Magnesium-Schichten auf Werkstoffen aufgebracht werden können, wobei die Qualität der Metallbeschichtung durch eine verbesserte Vorbehandlung des Werkstoffes erhöht wird. So soll insbesondere ein Verfahren zur Verfügung gestellt werden, bei dem die zu beschichtenden Werkstoffe zuverlässig und kostengünstig von anhaftenden

Oxidschichten oder anderen Verunreinigungen befreit werden, wobei nach der Vorbehandlung der Werkstoffe eine erneute Verunreinigung oder Oxidation der Werkstoffe verhindert werden soll.

[0009] Die technische Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Werkstoffen mit Aluminium, Magnesium oder Legierungen von Aluminium und Magnesium gelöst, wobei der Werkstoff zur Vorbehandlung in den Elektrolyten getaucht wird, dort anodisch geschaltet wird und unmittelbar danach die elektrolytische Beschichtung in demselben Elektrolyten erfolgt, wobei das Elektrolytbad aluminiumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel $M[(R^1)_3Al-(H-Al(R^2)_2)_n-R^3]$ (I) und $Al(R^4)_3$ (II) als Elektrolyt enthält und n gleich 0 oder 1 ist, M gleich Natrium oder Kalium ist und R^1 , R^2 , R^3 , R^4 gleich oder verschieden sein können, wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe ist und als Lösungsmittel für den Elektrolyten ein halögenfreies, aprotisches Lösungsmittel verwendet wird. Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich den Werkstoff in dem Bad, in dem später die elektrolytische Beschichtung stattfindet, vorzubehandeln. Überraschenderweise werden Verunreinigungen, die dem nicht vorbehandelten Werkstoff anhaften, sowie vorhandene Oxidschichten auf dem Werkstoff abgelöst. Die Verunreinigungen, die somit in das Elektrolytbad eingebracht werden behindern überraschenderweise die Abscheidung von Magnesium, Aluminium oder Legierungen von Aluminium und Magnesium auf dem Werkstoff nicht. Unlösliche Verunreinigungen können mittels geeigneter Filtrationssysteme kontinuierlich aus dem Elektrolytbad entfernt werden.

[0010] Es ist daher nicht mehr notwendig, die Werkstoffe nach der Vorbehandlung aus dem Vorbehandlungsbad in das Elektrolytbad zu überführen. Dieser Schritt, der immer die Gefahr einer erneuten Verunreinigung der Oberfläche des Werkstoffes birgt, kann so vermieden werden.

[0011] In einer bevorzugten Ausführungsform wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Elektrolyt als ein Gemisch aus den Komplexen $K[AlEt_4]$, $Na[AlEt_4]$ und $AlEt_3$ eingesetzt. Das molare Verhältnis der Komplexe zu $AlEt_3$ beträgt 1 : 0,5 bis 1 : 3, wobei das Verhältnis von 1 : 2 bevorzugt ist.

[0012] In einer bevorzugten Ausführungsform werden 0 bis 25 Mol-%, vorzugsweise 5 bis 20 Mol-% $Na[AlEt_4]$, bezogen auf das Gemisch aus den Komplexen $K[AlEt_4]$ und $Na[AlEt_4]$ eingesetzt.

[0013] Vorzugsweise kann als Elektrolyt ein Gemisch aus 0,8 Mol $K[AlEt_4]$, 0,2 Mol $Na[AlEt_4]$, 2,0 Mol $AlEt_3$ in 3,3 Mol Toluol eingesetzt werden.

[0014] Alternativ kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Elektrolyt ein Gemisch aus $Na[Et_3Al-H-AlEt_3]$ und $Na[AlEt_4]$ und $AlEt_3$ eingesetzt werden. Vorzugsweise ist das molare Verhältnis von $Na[Et_3Al-H-AlEt_3]$ zu $Na[AlEt_4]$ 4 : 1 bis 1 : 1, wobei ein Verhältnis von 2 : 1 bevorzugt ist. Weiterhin ist bevorzugt, dass das

molare Verhältnis von $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$ zu AlEt_3 1 : 2 ist.

[0015] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als Elektrolyt ein Gemisch aus 1 Mol $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al}-\text{H}-\text{AlEt}_3]$, 0,5 Mol $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$ und 1 Mol AlEt_3 in 3 Mol Toluol eingesetzt.

[0016] Die elektrolytische Beschichtung von Werkstoffen mit Magnesium, Aluminium oder Aluminium/Magnesium-Legierungen wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 80 bis 105°C durchgeführt. Bevorzugt ist eine Temperatur des Galvanisierungsbadens von 91 bis 100°C.

[0017] Die elektrolytische Abscheidung von Aluminium-, Magnesium-, oder Aluminium/Magnesium-Schichten auf den Werkstoffen wird unter Verwendung einer löslichen Aluminium- und einer ebenfalls löslichen Magnesiumanode oder unter Verwendung einer Anode aus einer Aluminium/Magnesium-Legierung durchgeführt. Es ist allerdings auch möglich, nur eine Aluminium- oder eine Magnesiumanode zu verwenden.

[0018] In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die anodische Schaltung des Werkstoffes zur Vorbehandlung für eine Zeitdauer von 1 bis 20 min, wobei 5 bis 15 min bevorzugt sind, durchgeführt werden.

[0019] Die für die Vorbehandlung notwendige anodische Belastung der Werkstoffe wird mit einer Stromdichte von 0,2 bis 2 A/dm², vorzugsweise 0,5 bis 1,5 A/dm² durchgeführt.

[0020] Als Werkstoff kann jeder Werkstoff verwendet werden, der zum galvanischen Abscheiden geeignet ist. Es ist bevorzugt, dass der Werkstoff aus einem Metall und/oder aus einer Metalllegierung besteht und/oder ein metallisierter, elektrolytbeständiger Werkstoff ist, der im Elektrolyt durch anodische Schaltung aufgelöst werden kann. Die zu beschichtenden Materialien sind vorzugsweise Gestellwaren, Schüttgutwaren oder Endlosprodukte wie Draht, Vierkantbleche, Schrauben oder Muttern.

[0021] Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass Verunreinigungen oder Oxidschichten, die auf den Werkstoffen anhaften, sicher entfernt werden. Hierbei tritt überraschenderweise keine nachteilige Veränderung der Elektrolytzusammensetzung auf, die eine hochqualitative Abscheidung von Aluminium-, Magnesium- oder Aluminium/Magnesium-Schichten auf den Werkstoffen unterbinden würde. Weiterhin sind die galvanisch aufgetragenen Metallschichten fest anhaftend und homogen auf dem Werkstoff aufgebracht, da nach der Reinigung eine erneute Verunreinigung des Werkstoffes unterbunden wird. Neben den genannten Qualitätsvorteilen wird durch die genannten Verfahrensschritte zusätzlich eine Kostenoptimierung des Beschichtens von Formteilen mit Metallschichten erreicht.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Werkstoffen mit Magnesium, Aluminium oder Legierungen von Aluminium und Magnesium wird an den folgenden Beispielen erläutert, ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein.

Beispiele

Beispiel 1

[0023] Phase a) Ein Stanzteil aus einer AlMg_3 -Legierung wurde zuerst 2 Minuten alkalisch gebeizt in einer Lösung von 100 g/l NaOH bei einer Temperatur von 60°C. Nach anschließendem Spülen in Wasser wurde das Teil in 10 % Salpetersäure dekapiert, anschließend gespült in destilliertem Wasser und getrocknet.

[0024] Phase b) Das trockene Teil wurde in einer mit Argon bzw. Stickstoff geflutete Beschichtungszelle eingebracht und nach einer Vorspülung in Toluol sofort im Beschichtungselektrolyt eingebracht. Als Elektrolyt wurde ein Gemisch aus den Komplexen $\text{K}[\text{AlEt}_4]$, $\text{K}[\text{AlEt}_4]$ und AlEt_3 eingesetzt gelöst in Toluol. Als Gegenelektrode diente eine AlMg_{25} -Legierungsplatte. Das zu beschichtende Produkt wurde zuerst anodisch gepolt und bei einer Stromdichte von 1 A/dm² 5 Minuten lang behandelt bei einer Elektrolytentemperatur von 95°C. Anschließend wurde umgepolt ohne das Teil aus dem Elektrolyten zu entfernen und sofort 45 Minuten lang bei einer Stromdichte von 1,5 A/dm² beschichtet. Es wurde eine AlMg -Legierungsschicht von ca. 14 µm Dicke abgeschieden.

[0025] Die Haftfestigkeit der Schicht wurde mittels Gitterschnitttest und Hitzeschocktest (1 h bei 220°C und Abschrecken in kaltem Wasser) geprüft. Es zeigte sich, dass eine ausgezeichnete Haftung der abgeschiedenen Schicht auf dem Grundmaterial vorhanden war. Es konnten keine Ablösungen oder Blasen festgestellt werden.

Vergleichsbeispiel 1

[0026] Ein als Vergleichsprobe behandeltes Teil wurde wie in Beispiel 1 vorbehandelt und beschichtet, jedoch ohne anodischer Polung vorab. Die Schicht konnte beim Gitterschnitttest als Folie abgezogen werden. Beim Hitzeschocktest zeigte die Schicht Blasen.

Beispiel 2

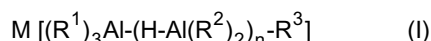
[0027] Ein Magnesiumdruckgussteil aus einer AZ-91-Legierung wurde mit Korund (Körnung 0-50 µm) bei 2 bar Druck gestrahlt. Das Teil wurde danach sofort in die Inertgasatmosphäre der Beschichtungszelle eingebracht, in Toluol vorgespült und im Elektrolytbad eingetaucht wie in Beispiel 1 beschrieben. Zuerst wurde das zu beschichtende Produkt 10 Minuten lang bei einer Stromdichte von 1 A/dm² anodisch geschaltet. Dabei wurde an der Produktoberfläche eine Schicht von ca. 2 µm abgetragen. Danach wurde umgepolt und das Teil 1 Stunde bei 1,5 A/dm² kathodisch geschaltet. Es wurde eine AlMg -Schicht mit 23-25% Mg-Anteil und einer Schichtstärke von ca. 18 µm abgeschieden.

[0028] Anschließende Haftfestigkeitstests zeigten sowohl beim Gitterschnitttest als auch beim Wärme-

schocktest keine Schichtablösungen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Werkstoffen mit Aluminium, Magnesium oder Legierungen von Aluminium und Magnesium, wobei der Werkstoff zur Vorbehandlung in einen Elektrolyt getaucht wird und dort anodisch geschaltet wird und unmittelbar danach die elektrolytische Beschichtung in demselben Elektrolyt erfolgt, wobei das Elektrolytbad aluminiumorganische Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II)



als Elektrolyt enthält, n gleich 0 oder 1 ist, M gleich Natrium oder Kalium ist und R^1 , R^2 , R^3 , R^4 gleich oder verschieden sein können, wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 eine C_1 bis C_4 Alkylgruppe sind und als Lösungsmittel für den Elektrolyt ein halogenfreies, aprotisches Lösungsmittel eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Elektrolyt ein Gemisch aus den Komplexen $K[AlEt_4]$, $Na[AlEt_4]$ und $AlEt_3$ eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das molare Verhältnis der Komplexe zu $AlEt_3$ 1:0,5 bis 1:3, vorzugsweise 1:2 ist.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** 0 bis 25 mol-%, vorzugsweise 5 bis 20 mol-% $Na[AlEt_4]$ bezogen auf das Gemisch aus den Komplexen $K[AlEt_4]$ und $Na[AlEt_4]$ eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Elektrolyt ein Gemisch aus 0,8 mol $K[AlEt_4]$, 0,2 mol $Na[AlEt_4]$ 2,0 mol $AlEt_3$ in 3,3 mol Toluol eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Elektrolyt ein Gemisch aus $Na[Et_3Al-H-AlEt_3]$ und $Na[AlEt_4]$ und $AlEt_3$ eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das molare Verhältnis von $Na[Et_3Al-H-AlEt_3]$ zu $Na[AlEt_4]$ 4:1 bis 1:1, vorzugs-

weise 2:1 ist.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das molare Verhältnis von $Na[AlEt_4]$ zu $AlEt_3$ 1:2 ist.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Elektrolyt ein Gemisch aus 1 mol $Na[Et_3Al-H-AlEt_3]$, 0,5 mol $Na[AlEt_4]$ und 1 mol $AlEt_3$ in 3 mol Toluol eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrolytische Beschichtung bei Temperaturen von 80 bis 105°C, vorzugsweise 91 bis 100°C erfolgt.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorbehandlung für eine Zeitdauer von 1 bis 20 min, vorzugsweise 5 bis 15 min durchgeführt wird.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorbehandlung bei einer anodischen Belastung der Werkstoffe mit einer Stromdichte von 0,2 bis 2 A/dm², vorzugsweise 0,5 bis 1,5 A/dm², durchgeführt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 02 02 1402

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Y,D	DE 198 55 666 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 8. Juni 2000 (2000-06-08) * Seite 2, Zeile 65 - Seite 3, Zeile 11,19-21,43-47 * * das ganze Dokument * ---	1-10	C25D5/42 C25D3/42
D,Y	DE 21 22 610 A (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 23. November 1972 (1972-11-23)	1-10	
A	* Beispiel 8 * * Seite 3, Zeile 86 - Seite 4, Zeile 52 * * Seite 4, Zeile 69-73 * * Seite 4, Zeile 89 - Seite 5, Zeile 2 * * Ansprüche 1,3,21-31 * ---	11	
D,A	DE 12 12 213 B (ALUMINIUM WALZWERKE SINGEN) 10. März 1966 (1966-03-10) * Spalte 1, Zeile 26-49 * * Spalte 2, Zeile 47-52 * -----	1,11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 5. März 2003	Prüfer Zech, N
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

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

EP 02 02 1402

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05-03-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19855666 A	08-06-2000	DE 19855666 A1	08-06-2000
		AT 220129 T	15-07-2002
		DE 59901980 D1	08-08-2002
		WO 0032847 A2	08-06-2000
		EP 1141447 A2	10-10-2001
		JP 2002531698 T	24-09-2002
DE 2122610 A	23-11-1972	DE 2122610 A1	23-11-1972
		AT 314927 B	25-04-1974
		BE 783082 A1	01-09-1972
		CH 576006 A5	31-05-1976
		FR 2137582 A5	29-12-1972
		GB 1365009 A	29-08-1974
		IT 955228 B	29-09-1973
		JP 56032398 B	27-07-1981
		LU 65300 A1	23-08-1972
		NL 7205056 A	09-11-1972
		SE 400317 B	20-03-1978
		US 3969195 A	13-07-1976
		US 4101386 A	18-07-1978
		US 4148204 A	10-04-1979
		ZA 7202607 A	31-01-1973
DE 1212213 B	10-03-1966	KEINE	

EPO FORM P0461

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