



(11)

EP 2 729 604 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
12.10.2016 Patentblatt 2016/41

(51) Int Cl.:
C25D 11/26 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12791239.2**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/IB2012/001944

(22) Anmeldetag: **13.07.2012**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/005114 (10.01.2013 Gazette 2013/02)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER HAFTVERMITTELNDEN SCHICHT AUF EINER OBERFLÄCHE EINES TITANWERKSTOFFS**

METHOD FOR PRODUCING A BONDING LAYER ON A SURFACE OF A TITANIUM WORKPIECE

PROCÉDÉ DE FORMATION D'UNE COUCHE PROMOTRICE D'ADHÉSION SUR UNE SURFACE D'UN MATÉRIAU À BASE DE TITANE

(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

• **GAMMEL, Franz**
85521 Ottobrunn (DE)

(30) Priorität: **05.07.2011 DE 102011106764**

(74) Vertreter: **Isarpatent**
Patent- und Rechtsanwälte Behnisch Barth
Charles
Hassa Peckmann & Partner mbB
Postfach 44 01 51
80750 München (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.05.2014 Patentblatt 2014/20

(73) Patentinhaber: **Airbus Defence and Space GmbH**
85521 Ottobrunn (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 2 077 343 DE-A1- 3 427 543
US-A- 3 907 609 US-A- 4 394 224

(72) Erfinder:
• **MERTENS, Tobias**
85640 Putzbrunn (DE)

EP 2 729 604 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer haftvermittelnden Schicht auf einer Oberfläche eines Titanwerkstoffs, eine verfahrensgemäße haftvermittelnde Schicht auf der Oberfläche des Titanwerkstoffs sowie eine Verwendung einer alkalischen Lösung.

[0002] Das Herstellen von haftvermittelnden Schichten auf einer Oberfläche eines Titanwerkstoffs ist bekannt. Mittels der haftvermittelnden Schicht können organische Materialien wie beispielsweise Klebstoff, Lack, Dichtmittel und/oder Ähnliches mit dem Titanwerkstoff verbunden werden. Die haftvermittelnde Schicht auf der Oberfläche des Titanwerkstoffs kann beispielsweise mittels eines anodischen Oxidierens hergestellt werden, also beispielsweise aus einer Oxidschicht bestehen. Diese Oxidschicht kann als die Haftvermittlungsschicht für eine nachfolgende Beschichtung des Titanwerkstoffs mit dem organischen Material verwendet werden. Die US 4 473 446 offenbart ein Verfahren zum Oberflächen behandeln von Titanteilen vor einem Verkleben mittels Anodisieren in einem Chromflusssäurebad bei einer Anodisierspannung zwischen einem Volt und 5 Volt. Die US 4 394 224 offenbart eine Methode zum Behandeln von Titanteilen oder Titanlegierungsteilen zum Erzeugen einer haftvermittelnden Oxidschicht. Es sind die Schritte Auftragen auf die Oberfläche und Behandeln der Oberfläche mit einer Mischung von wässrigen Lösungen aus Natriumhydroxid und Wasserstoffperoxid, Halten der aufgetragenen Mischung innerhalb eines Temperaturbereiches in dem das Wasserstoffperoxid relativ stabil ist und bewirken einer erhöhten Oxidationsrate auf dem Oberflächenbereich. Die DE 34 27 543 A1 bezieht sich auf ein alkalisches Bad zum Behandeln von Titan. Das Bad besteht aus einem Alkalihydroxid, einem Titankomplexbildner und einem Fremdionenkomplexbildner. Die US 3 907 609 offenbart einen chemischen Konversionsprozess und eine Zusammensetzung zum Produzieren einer haftenden Konversionsbeschichtung auf Titan und Titanlegierungen. Die US 5 814 137 sowie die US 6 037 060 betreffen eine Oberflächenbehandlung, vorzugsweise für Titan- und Aluminiumlegierungen, zum Ausbilden eines Sol-Gel-Films, der mittels kovalenten Bindungen an der Metalloberfläche haftet, zum Erzeugen einer starken, und langlebigen Klebeverbindung zwischen dem Metall und einem organischen Klebstoff ohne Verwendung von giftigen Chemikalien und unter signifikanten Reduzierung und/oder Eliminierung von Spülwassererfordernissen von herkömmlichen Anodisierungs- und/oder Ätzprozessen. Die DE 38 02 043 C1 betrifft ein Verfahren zur Vorbereitung einer Metalloberfläche. Dazu wird für die Verbindung mit Kunststoff auf eine Metalloberfläche durch Sandstrahlen mit einem Mittel aus 0,1 bis 30 Gewichtsprozent gegebenenfalls silanisiertem, amorphem siliziumhaltigen Material mit einer Korngröße kleiner 1 μm und zum Rest aus einem Sandstrahlmedium mit einer mittleren Korngröße größer 1 μm eine Schicht aufgebracht und diese gegebenenfalls anschließend silani-

siert. Die DE 10 2006 045 951 A1 betrifft ein Verfahren zur chemischen Modifizierung und/oder Aktivierung von Festkörperoberflächen. Es wird bei dem Verfahren unter Verwendung von mindestens einem Trägermedium, das der Energiezufuhr in die Oberfläche hinein dient und der Oberfläche eine oder mehrere halogenhaltige Verbindungen zuführt, die Zuführung der halogenhaltigen Verbindungen erfolgt unter gleichzeitigem Zusatz von siliziumorganischen Verbindungen oder Silanen oder metallorganischen Verbindungen oder Siliziumhydriden oder Metallhydriden in das Trägermaterial. Eine Anmeldung derselben Anmelderin mit dem amtlichen Aktenzeichen 10 2010 054 473.6 betrifft ein Verfahren zum Haftvermitteln einer Fläche eines Titanwerkstoffs, wobei das Verfahren Erzeugen einer mit der Fläche des Titanwerkstoffs fest verbundenen und Titandioxid (TiO_2) aufweisende Nanotubes aufweisenden Haftvermittlungsschicht auf der Fläche und Haftfestes Aufbringen eines organischen Werkstoffs auf die die Nanotubes aufweisende Haftvermittlungsschicht aufweist.

[0003] Aufgabe der Erfindung ist es, ein alternatives Verfahren zur Herstellung einer haftvermittelnden Schicht auf einer Oberfläche eines Titanwerkstoffs bereit zu stellen, für dessen Durchführung ausschließlich oder zumindest überwiegend umweltfreundliche Chemikalien benötigt werden.

[0004] Die Aufgabe ist gelöst durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1. Das Verfahren zur Herstellung einer haftvermittelnden Schicht auf einer Oberfläche eines Titanwerkstoffs, umfasst das Einbringen der Oberfläche in eine wässrige alkalische Lösung umfassend Natriumhydroxid mit einer Konzentration in einem Bereich von 100 - 300 g/l, Natriumtartrat mit einer Konzentration in einem Bereich von 20 - 200 g/l, Methylglycindiessigsäure- Na_3 mit einer Konzentration in einem Bereich von 5 g/l - 60 g/l, Pentanatriumtriphosphat mit einer Konzentration in einem Bereich von 2 g/l - 20 g/l, und das Anlegen einer Spannung zwischen Lösung und Titanwerkstoff für eine vorgegebene Zeitdauer zur Herstellung der Schicht durch anodische Oxidation der Oberfläche.

[0005] Natriumhydroxid liegt bevorzugt mit einer Konzentration in einem Bereich von 150 - 285 g/l, weiter bevorzugt von 175 - 270 g/l, 195 - 250 g/l, 210 - 240 g/l, 238 - 242 g/l, und speziell von 240 g/l vor.

[0006] Natriumtartrat liegt bevorzugt mit einer Konzentration in einem Bereich von 20 - 200 g/l, weiter bevorzugt von 60 - 140 g/l, 75 - 125 g/l, 85 - 110 g/l, 90 - 105 g/l, speziell von 100 g/l vor.

[0007] Methylglycindiessigsäure- Na_3 liegt bevorzugt mit einer Konzentration in einem Bereich von 10 - 50 g/l, weiter bevorzugt 15 - 40 g/l, 20 - 35 g/l, 25 - 33 g/l, 28 - 32 g/l, speziell von 30 g/l vor.

[0008] Pentanatriumtriphosphat liegt bevorzugt mit einer Konzentration von 3 - 17 g/l, weiter bevorzugt von 4,5 - 13 g/l, oder 6 - 10 g/l, oder 7 - 8 g/l, speziell 7,5 g/l vor.

[0009] Jeder der vorstehenden Konzentrationsbereiche oder jede Konzentration einer der Bestandteile der Lösung kann mit einem beliebigen Konzentrationsbe-

reich oder einer beliebigen Konzentration eines jeden anderen Bestandteils kombiniert werden.

[0010] Es wurde herausgefunden, dass mit Hilfe eines anodischen Oxidierens der Oberfläche des Titanwerkstoffs in der angegebenen alkalischen Lösung eine als Oxidschicht ausgebildete haftvermittelnde Schicht auf der Oberfläche des Titanwerkstoffs geschaffen werden kann, die im Vergleich zum Stand der Technik zumindest gleich gute Haftvermittlungseigenschaften aufweist. Vorteilhaft sind dazu ausschließlich oder zumindest überwiegend umweltfreundliche Inhaltsstoffe notwendig. Natriumhydroxid enthält Na^+ Ionen, die von herkömmlichem Kochsalz bekannt sind. Pentanatriumtriphosphat, auch bekannt als Triphosphat ist ein Bestandteil biologischer Verbindungen wie zum Beispiel Adenosintriphosphat. Außerdem ist Pentanatriumtriphosphat als Nahrungsmittelzusatzstoff zugelassen, also im Vergleich zu beim Stand der Technik verwendeten Chemikalien ein besonders harmloser Stoff. Methylglycindiessigsäure- Na_3 , auch bekannt als Natriumsalz der Methylglycindiessigsäure findet insbesondere als Reinigungsmittel, insbesondere als Geschirreinigungsmittel Verwendung und ist insofern hinsichtlich Umweltgesichtspunkten unbedenklich. Methylglycindiessigsäure ist auch unter der Bezeichnung MGDA bekannt. Natriumtartrat ist ein Natriumsalz der Weinsäure, ebenfalls als Nahrungsmittelzusatzstoff zugelassen und daher ebenfalls hinsichtlich Umweltgesichtspunkten besonders unbedenklich. Das Natriumtartrat wirkt in der alkalischen Lösung als Titan-komplexbildner und kann damit vorteilhaft Rücklöseeigenschaften verbessern. Methylglycindiessigsäure- Na_3 wirkt als Fremdionenkomplexbildner und Pentanatriumtriphosphat als Gerüstbildner. Vorteilhaft ist die alkalische Lösung gänzlich fluoridfrei und ermöglicht dennoch eine optimale Vorbehandlung der Oberfläche des Titanwerkstoffs für Langzeitbeständige, hochfeste Anbindungen von organischen Beschichtungen. Unter einem Titanwerkstoff kann reines Titan oder einen Titanlegierung, beispielsweise eine Titanlegierung mit der Bezeichnung Ti6Al4V, verstanden werden.

[0011] Bei einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird die anodische Oxidation vorteilhaft mit einer Spannung in einem Bereich von 2 - 50 V, bevorzugt 3 - 45 V, 5 - 35 V, 7 - 25 V, 9 - 20 V, 9 - 15 V, 10 - 12 V, speziell von 10 V vorgenommen. Bei der angegebenen Spannung kann die vorteilhafte Oxidschicht erzeugt werden.

[0012] Bei einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird die anodische Oxidation der Oberfläche vorteilhaft für eine Zeitdauer vorgenommen, in der die vorteilhafte haftvermittelnde Schicht auf der Oberfläche des Titanwerkstoffs erzeugt werden kann. Die Zeitdauer liegt dabei in einem Bereich von 5 - 60 min, bevorzugt 8 - 50 min, 11 - 40 min, 15 - 30 min, 18 - 25 min, 19 - 22 min, speziell 20 min.

[0013] Bei einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens ist die anodische Oxidation vorteilhaft bei einer maximalen Stromdichte vorgesehen, bei der die vorteil-

hafte haftvermittelnde Schicht auf der Oberfläche des Titanwerkstoffs erzeugt werden kann. Die maximale Stromdichte liegt in einem Bereich von 0,2 - 10 A/dm², bevorzugt 0,4 - 8 A/dm², 0,6 - 4 A/dm², 0,8 - 2 A/dm², 1,0 - 1,5 A/dm², 1,1 - 1,3 A/dm², speziell von 1,2 A/dm².

[0014] Bei einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens ist die anodische Oxidation vorteilhaft bei einer Temperatur vorgesehen, bei der die vorteilhafte haftvermittelnde Schicht auf der Oberfläche des Titanwerkstoffs erzeugt werden kann. Die Temperatur liegt in einem Bereich von betragen 5 - 60 °C, bevorzugt 10 - 50 °C, 15 - 40 °C, 20 - 35 °C, 25 - 33 °C, 28 - 32 °C, speziell 30 °C.

[0015] Jeder Bereich oder Wert eines der vorstehenden Merkmale kann mit einem beliebigen Bereich oder Wert eines jeden anderen Merkmals oder einer beliebigen Kombination von Konzentrationsbereichen oder Konzentrationen der gelösten Bestandteile kombiniert werden.

[0016] Bei einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens ist eine anodische Oxidation der Oberfläche der alkalischen Lösung und dadurch das Erzeugen einer Oxidschicht der Schichtdicke in einem Bereich von 50 - 600 nm, bevorzugt 70 - 400 nm, 100 - 250 nm, , speziell von 150 nm vorgesehen. Vorteilhaft kann bei der angegebenen Schichtdicke eine besonders gute Haftvermittlung erzeugt werden.

[0017] Die Aufgabe wird außerdem durch eine haftvermittelnde Schicht auf einer Oberfläche eines Titanwerkstoffs, herstellbar oder hergestellt nach einem vorab beschriebenen Verfahren gelöst, gemäß Anspruch 11. Die Oberfläche des Titanwerkstoffs weist insbesondere eine poröse Nanostruktur mit nebeneinander angeordneten Erhebungen mit Hinterschnitten sowie insbesondere eine Interferenzfärbung auf. Die einzelnen Strukturen sind in der Größenordnung von 50-300 nm. Vorteilhaft kann die haftvermittelnde Schicht auf der Oberfläche des Titanwerkstoffs langzeitstabil und mit besonders guten Hafteigenschaften mit organischem Material beschichtet und/oder versehen werden. Außerdem kann mittels der Interferenzfärbung erkannt werden, dass die gewünschte haftvermittelnde Schicht auf der Oberfläche des Titanwerkstoffs auch tatsächlich vorhanden ist bzw. dass der Titanwerkstoff auf seiner Oberfläche die haftvermittelnde Schicht aufweist. Im Übrigen ergeben sich die vorab beschriebenen Vorteile.

[0018] Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung, in der - gegebenenfalls unter Bezug auf die Zeichnung - zumindest ein Ausführungsbeispiel im Einzelnen beschrieben ist. Beschriebene und/oder bildlich dargestellte Merkmale bilden für sich oder in beliebiger, sinnvoller Kombination den Gegenstand der Erfindung, gegebenenfalls auch unabhängig von den Ansprüchen, und können insbesondere zusätzlich auch Gegenstand einer oder mehrerer separaten Anmeldung/en sein. Gleiche, ähnliche und/oder funktionsgleiche Teile sind mit gleichen Bezugszeichen versehen.

[0019] Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Ansicht einer Vorrichtung zum Durchführen eines Verfahrens zum anodischen Oxidieren einer Oberfläche eines Titanwerkstoffs in einer alkalischen Lösung;

Fig. 2 eine Draufsicht auf eine mittels anodischen Oxidierens nanostrukturierte Oxidschicht auf der Oberfläche eines Titanwerkstoffs; und

Figur 3 einen Kryobrush der in Figur 2 gezeigten Oberfläche auf dem Titanwerkstoff.

[0020] Figur 1 zeigt eine schematische Ansicht einer Vorrichtung 1 zur Herstellung einer haftvermittelnden Schicht auf einer Oberfläche 3 eines Titanwerkstoffs 5. Die Vorrichtung 1 weist ein Bad 7 mit einem Elektrolyt 9 auf. Der Elektrolyt 9 weist Natriumhydroxid, Natriumtartrat, Methylglycindiessigsäure- Na_3 sowie Pentanatriumtriphosphat in einer wässrigen Lösung auf. Zum Erzeugen einer in Figur 1 nicht näher dargestellten Oxidschicht sind der Titanwerkstoff 5 und das Bad 7 an eine elektrische Energiequelle 11 angeschlossen, wobei über den Elektrolyt 9 des Bades 7 ein Stromkreis geschlossen wird. Die elektrische Energiequelle 11 liefert eine Spannung 13, die einen Strom 15 in dem über den Elektrolyt 9 geschlossenen Stromkreis bewirkt. Gegebenenfalls können nicht näher dargestellte Steuer- und/oder Regelvorrichtungen zum Einstellen der Spannung 13 und/oder des Stromes 15 vorgesehen sein.

[0021] Mittels der Vorrichtung 1 kann durch anodisches Oxidieren eine in den Figuren 2 und 3 dargestellte Oxidschicht 17 auf der Oberfläche 3 des Titanwerkstoffs 5 erzeugt werden. Maßstäbe sind in den Figuren 2 und 3 jeweils mit einer Linie, die mit einer Längenangabe in nm beschriftet sind, eingezeichnet.

[0022] Mittels des anodischen Oxidierens wird die haftvermittelnde Schicht auf der Oberfläche 3 des Titanwerkstoffs 5 hergestellt. Dazu wird zunächst die Oberfläche 3 in das die alkalische Lösung bzw. den Elektrolyt 9 enthaltende Bad 7 eingebracht, beispielsweise durch zumindest teilweises Eintauchen des Titanwerkstoffs 5 in den Elektrolyt 9. Im eingebrachten Zustand der Oberfläche 3 wird die Spannung 13 zwischen dem Elektrolyt 9 und dem Titanwerkstoff 5 für eine vorgegebene Zeitdauer zur Herstellung der Schicht durch anodische Oxidation der Oberfläche 3 des Titanwerkstoffs 5 hergestellt.

[0023] Figur 2 zeigt eine Draufsicht auf die Oberfläche 3 des Titanwerkstoffs 5.

[0024] Figur 3 zeigt einen Kryobrush des Titanwerkstoffs 5 zusammen mit der Oberfläche 3, wobei die Oxidschicht 17 zu erkennen ist. Mittels eines Doppelpfeiles 19 ist in Figur 3 eine Dicke der Oxidschicht 17 symbolisiert, wobei diese ungefähr 150 nm beträgt.

[0025] In den Figuren 2 und 3 ist zu erkennen, dass die Oxidschicht 17 eine ausgeprägte Mikroporöse Nanostruktur aufweist, wobei diese knollenartige Auswüchse, die nebeneinander angeordnet sind, aufweist. Die knollenartigen Auswüchse weisen eine Dimension von

kleiner als 300 nm, insbesondere kleiner als 250 nm, insbesondere kleiner als 200 nm, insbesondere kleiner als 150 nm, vorzugsweise kleiner als 50 nm bis 100 nm auf und bilden eine vorteilhafte mikroporöse Oberfläche.

5

Bevorzugtes Ausführungsbeispiel

[0026] Zum Herstellen der in den Figuren 2 und 3 dargestellten Oxidschicht 17 auf der Oberfläche 3 des Titanwerkstoffs 5 wird das Bad 7 mit dem Elektrolyt 9 der Zusammensetzung 240 g/l Natriumhydroxid, 100 g/l Natriumtartrat, 30 g/l Methylglycindiessigsäure- Na_3 , und 7,5 g/l Pentanatriumtriphosphat gefüllt.

10

[0027] Die Oberfläche 3 des Titanwerkstoffs 5 wird zumindest teilweise in das Bad 7 eingebracht, insbesondere eingetaucht.

15

[0028] An den zumindest teilweise eingetauchten Titanwerkstoff 5 und das Bad 7 wird mittels der elektrischen Energiequelle 11 die Spannung 13 mit 10 V angelegt. Der Strom 15 wird so eingestellt, dass auf der Oberfläche 3 des Titanwerkstoffs 5 eine Stromdichte von maximal von 1,2 A/dm² auftritt. Die Spannung 13 und der Strom 15 und damit die Stromdichte von 1,2 A/dm² werden für eine Zeitdauer von 20 Minuten aufrechterhalten. Das Bad 7 wird auf eine Temperatur von 30 °C temperiert. Gegebenenfalls können zum Einstellen der Temperatur von 30 °C nicht näher dargestellte Temperatureinstellvorrichtungen, beispielsweise eine Heizung und/oder eine Kühlung vorgesehen sein.

20

25

30

[0029] Zusammenfassend kann die gewünschte nanostrukturierte Oberfläche 3, also die Oxidschicht 17 in einem gänzlich fluoridfreien Verfahren zur Vorbehandlung des Titanwerkstoffes 5 zum Erzielen von langzeitbeständigen, hochfesten Anbindungen von organischen Beschichtungen erzielt werden.

35

[0030] Vorteilhaft kann dies durch die mikro-/nanostrukturierte Oxidschicht 17 erzielt werden. Vorteilhaft kann die beschriebene poröse Oberflächenmorphologie auf dem Titanwerkstoff 5 erzeugt werden. Diese kann haftfest beschichtet werden, beispielsweise mit organischen Materialien wie Klebstoff, Lack, Dichtstoff und/oder Ähnlichem.

40

[0031] Vorteilhaft ist der Elektrolyt 9 nicht nur fluoridfrei, sondern enthält ausschließlich oder zumindest überwiegend umweltfreundliche Inhaltsstoffe, die insbesondere biologisch abbaubar sind.

45

[0032] Die Interferenzfärbung kann als Nachweis für die durchgeführte Behandlung und/oder als Identifikationsmerkmal für entsprechende behandelte Bauteile aus dem Titanwerkstoff 5 dienen.

50

[0033] Alternativ und/oder zusätzlich kann die Oxidschicht 17 auf der Oberfläche 3 des Titanwerkstoffs 5 auch zur Anbindung von biologischem Material verwendet werden, beispielsweise auf Implantaten.

55

[0034] Alternativ und/oder zusätzlich ist es denkbar, dass die Lösung zumindest in Spuren und/oder als zumindest teilweiser Ersatz vorhandener Ionen weitere Bestandteile aufweist, insbesondere Ionen derselben Peri-

ode eines Periodensystems.

Bezugszeichenliste

[0035]

- 1 Vorrichtung
- 3 Oberfläche
- 5 Titanwerkstoff
- 7 Bad
- 9 Elektrolyt
- 11 elektrische Energiequelle
- 13 Spannung
- 15 Strom
- 17 Oxidschicht
- 19 Doppelpfeil

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer haftvermittelnden Schicht auf einer Oberfläche (3) eines Titanwerkstoffs (5), umfassend:

- Einbringen der Oberfläche (3) in eine wässrige alkalische Lösung umfassend Natriumhydroxid mit einer Konzentration in einem Bereich von 100 - 300 g/l, Natriumtartrat mit einer Konzentration in einem Bereich von 20 - 200 g/l, Methylglycindiessigsäure- Na_3 mit einer Konzentration in einem Bereich von 5 g/l - 60 g/l, Pentanatriumtriphosphat mit einer Konzentration in einem Bereich von 2 g/l - 20 g/l, und
- Anlegen einer Spannung (13) zwischen Lösung und Titanwerkstoff (5) für eine vorgegebene Zeitdauer zur Herstellung der Schicht durch anodische Oxidation der Oberfläche (3).

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem Natriumhydroxid mit einer Konzentration in einem Bereich von 150 - 285 g/l, weiter bevorzugt von 175 - 270 g/l, 195 - 250 g/l, 210 - 240 g/l, 238 - 242 g/l, speziell von 240 g/l vorliegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem Natriumtartrat mit einer Konzentration in einem Bereich von 20 - 200 g/l, weiter bevorzugt von 60 - 140 g/l, 75 - 125 g/l, 85 - 110 g/l, 90 - 105 g/l, speziell von 100 g/l vorliegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem Methylglycindiessigsäure- Na_3 mit einer Konzentration in einem Bereich von 10 - 50 g/l, weiter bevorzugt 15 - 40 g/l, 20 - 35 g/l, 25 - 33 g/l, 28 - 32 g/l, speziell von 30 g/l vorliegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem Pentanatriumtriphosphat mit einer Konzentra-

tion von 3 - 17 g/l, weiter bevorzugt von 4,5 - 13 g/l, oder 6 - 10 g/l, oder 7 - 8 g/l, speziell 7,5 g/l vorliegt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die anodische Oxidation mit einer Spannung (13) in einem Bereich von 2 - 50 V, bevorzugt 3 - 45 V, 5 - 35 V, 7 - 25 V, 9 - 20 V, 9 - 15 V, 10 - 12 V, speziell 10 V vorgenommen wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche bei dem die anodische Oxidation für eine Zeitdauer in einem Bereich von 5 - 60 min, bevorzugt 8 - 50 min, 11 - 40 min, 15 - 30 min, 18 - 25 min, 19 - 22 min, speziell 20 min vorgenommen wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die anodische Oxidation bei einer maximalen Stromdichte in einem Bereich von 0,2 - 10 A/dm², bevorzugt 0,4 - 8 A/dm², 0,6 - 4 A/dm², 0,8 - 2 A/dm², 1,0 - 1,5 A/dm², 1,1 - 1,3 A/dm², speziell von 1,2 A/dm² vorgenommen wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die anodische Oxidation bei einer Temperatur in einem Bereich von 5 - 60 °C, bevorzugt 10 - 50 °C, 15 - 40 °C, 20 - 35 °C, 25 - 33 °C, 28 - 32 °C, speziell von 30 °C vorgenommen wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die anodische Oxidation der Oberfläche in der alkalischen Lösung unter Erzeugung einer Oxidschicht mit einer Schichtdicke in einem Bereich von 50 - 600 nm, bevorzugt 70 - 400 nm, 100 - 250 nm, , speziell von 150 nm vorgenommen wird.
11. Haftvermittelnde Schicht auf einer Oberfläche (3) eines Titanwerkstoffs (5), herstellbar oder hergestellt nach einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die haftvermittelnde Schicht eine poröse Nanostruktur mit nebeneinander angeordneten Erhebungen mit Hinterschnitten sowie eine Interferenzfärbung aufweist.

Claims

1. Method for producing an adhesion-promoting layer on the surface (3) of a titanium workpiece (5), comprising:
 - introducing the surface (3) into an aqueous alkaline solution comprising sodium hydroxide at a concentration in a range of 100 - 300 g/l, sodium tartrate at a concentration in a range of 20 g/l - 200 g/l, methylglycinediacetic acid- Na_3 at a concentration in a range of 5 g/l - 60 g/l, pentasodium triphosphate at a concentration in a range of 2 g/l - 20 g/l, and

- applying a voltage (13) between the solution and the titanium workpiece (5) for a predetermined period of time so as to produce the layer by means of anodic oxidation of the surface (3).
2. Method according to Claim 1, in which sodium hydroxide is present at a concentration in a range of 150 - 285 g/l, further preferably of 175 - 270 g/l, 195 - 250 g/l, 210 - 240 g/l, 238-242 g/l, specifically 240 g/l.
 3. Method according to Claim 1 or 2, in which sodium tartrate is present at a concentration in a range of 20 - 200 g/l, further preferably from 60 - 140 g/l, 75 - 125 g/l, 85 - 110 g/l, 90 - 105 g/l, specifically of 100 g/l.
 4. Method according to any one of the claims 1 to 3 in which methylglycinediacetic acid- Na_3 is present at a concentration in a range of 10 - 50 g/l, further preferably 15 - 40 g/l, 20 - 35 g/l, 25 - 33 g/l, 28 - 32 g/l, specifically of 30 g/l.
 5. Method according to any one of the claims 1 to 4, in which sodium triphosphate is present at a concentration of 3 - 17 g/l, further preferably 4.5 - 13 g/l, or 6 - 10 g/l, or 7 - 8 g/l, specifically 7.5 g/l.
 6. Method according to any one of the preceding claims, in which the anodic oxidation is performed with a voltage (13) in a range of 2 - 50 V, preferably 3 - 45 V, 5 - 35 V, 7 - 25 V, 9 - 20 V, 9 - 15 V, 10 - 12 V, specifically 10 V.
 7. Method according to any one of the preceding claims in which the anodic oxidation is performed for a period of time in a range of 5 - 60 min, preferably 8 - 50 min, 11 - 40 min, 15 - 30 min, 18 - 25 min, 19 - 22 min, specifically 20 min.
 8. Method according to any one of the preceding claims, in which the anodic oxidation in the case of a maximum current density is performed in a range of 0.2 - 10 A/dm², preferably 0.4 - 8 A/dm², 0.6 - 4 A/dm², 0.8 - 2 A/dm², 1.0 - 1.5 A/dm², 1.1 - 1.3 A/dm², specifically of 1.2 A/dm².
 9. Method according to any one of the preceding claims in which the anodic oxidation is performed at a temperature in a range of 5 - 60 °C, preferably 10 - 50 °C, 15 - 40 °C, 20 - 35 °C, 25 - 33 °C, 28 - 32 °C, specifically 30 °C.
 10. Method according to any one of the preceding claims in which the anodic oxidation of the surface is performed in the alkaline solution when generating an oxide layer having a layer thickness in a range of 50 - 600 nm, preferably 70 - 400 nm, 100 - 250 nm, specifically of 150 nm.

11. Adhesion-promoting layer on a surface (3) of a titanium workpiece (5) that can be produced or is produced according to a method according to any one of the previous claims, wherein the adhesion-promoting layer comprises a porous nanostructure having adjacent raised areas with undercuts and also an interference colouring.

10 Revendications

1. Procédé de fabrication d'une couche à liaison adhésive sur une surface (3) d'un matériau en titane (5), comprenant :
 - mise de la surface (3) dans une solution alcaline aqueuse comprenant de l'hydroxyde de sodium dans une concentration comprise dans une plage de 100 à 300 g/l, du tartrate de sodium dans une concentration comprise dans une plage de 20 à 200 g/l, de l'acide méthylglycinediacétique- Na_3 dans une concentration comprise dans une plage de 5 g/l à 60 g/l, du triphosphate de pentasodium dans une concentration comprise dans une plage de 2 g/l à 20 g/l, et
 - application d'une tension (13) entre la solution et le matériau en titane (5) pendant une durée prédéterminée pour la fabrication de la couche par oxydation anodique de la surface (3).
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel de l'hydroxyde de sodium est présent dans une concentration comprise dans la plage de 150 à 285 g/l, de manière plus préférée de 175 à 270 g/l, de 195 à 250 g/l, de 210 à 240 g/l, de 238 à 242 g/l, particulièrement dans une concentration de 240 g/l.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel du tartrate de sodium est présent dans une concentration comprise dans la plage de 20 à 200 g/l, de manière plus préférée de 60 à 140 g/l, de 75 à 125 g/l, de 85 à 110 g/l, de 90 à 105 g/l, particulièrement dans une concentration de 100 g/l.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel, de l'acide méthylglycinediacétique- Na_3 est présent dans une concentration comprise dans la plage de 10 à 50 g/l, de manière plus préférée de 15 à 40 g/l, de 20 à 35 g/l, de 25 à 33 g/l, de 28 à 32 g/l, particulièrement dans une concentration de 30 g/l.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel du triphosphate de pentasodium est présent dans une concentration de 3 à 17 g/l, de manière plus préférée de 4,5 à 13 g/l, ou de 6 à 10 g/l, ou de 7 à 8 g/l, particulièrement dans une concentration de 7,5 g/l.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'oxydation anodique est réalisée avec une tension (13) comprise dans une plage de 2 à 50 V, de préférence de 3 à 45 V, de 5 à 35 V, de 7 à 25 V, de 9 à 20 V, de 9 à 15 V, de 10 à 12 V, particulièrement avec une tension de 10 V. 5

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'oxydation anodique est réalisée pour une durée comprise dans une plage de 5 à 60 min, de préférence de 8 à 50 min, de 11 à 40 min, de 15 à 30 min, de 18 à 25 min, de 19 à 22 min, particulièrement pour une durée de 20 min. 10

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'oxydation anodique est réalisée avec une densité de courant maximale comprise dans une plage de 0,2 à 10 A/dm², de préférence de 0,4 à 8 A/dm², de 0,6 à 4 A/dm², de 0,8 à 2 A/dm², de 1,0 à 1,5 A/dm², de 1,1 à 1,3 A/dm², particulièrement avec une densité de courant maximale de 1,2 A/dm². 15 20

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'oxydation anodique est réalisée à une température comprise dans une plage de 5 à 60 °C, de préférence de 10 à 50 °C, de 15 à 40 °C, de 20 à 35 °C, de 25 à 33 °C, de 28 à 32 °C, particulièrement à une température de 30 °C. 25 30

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'oxydation anodique de la surface est réalisée dans la solution alcaline par production d'une couche d'oxyde ayant une épaisseur de couche comprise dans une plage de 50 à 600 nm, de préférence de 70 à 400 nm, de 100 à 250 nm, particulièrement ayant une épaisseur de couche de 150 nm. 35

11. Couche à liaison adhésive sur une surface (3) d'un matériau en titane (5), pouvant être fabriquée ou étant fabriquée conformément à un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, la couche à liaison adhésive présentant une nanostructure poreuse dotée d'élévations disposées les unes à côté des autres, avec des contre-dépouilles ainsi qu'une coloration interférentielle. 40 45

50

55

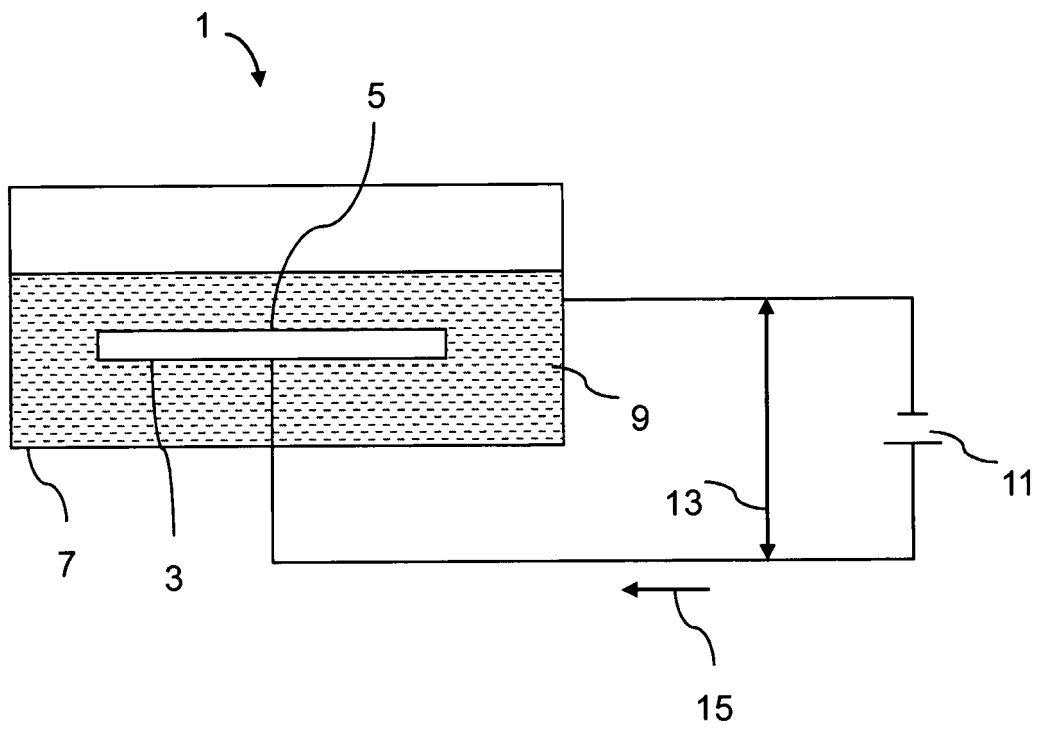


Fig. 1

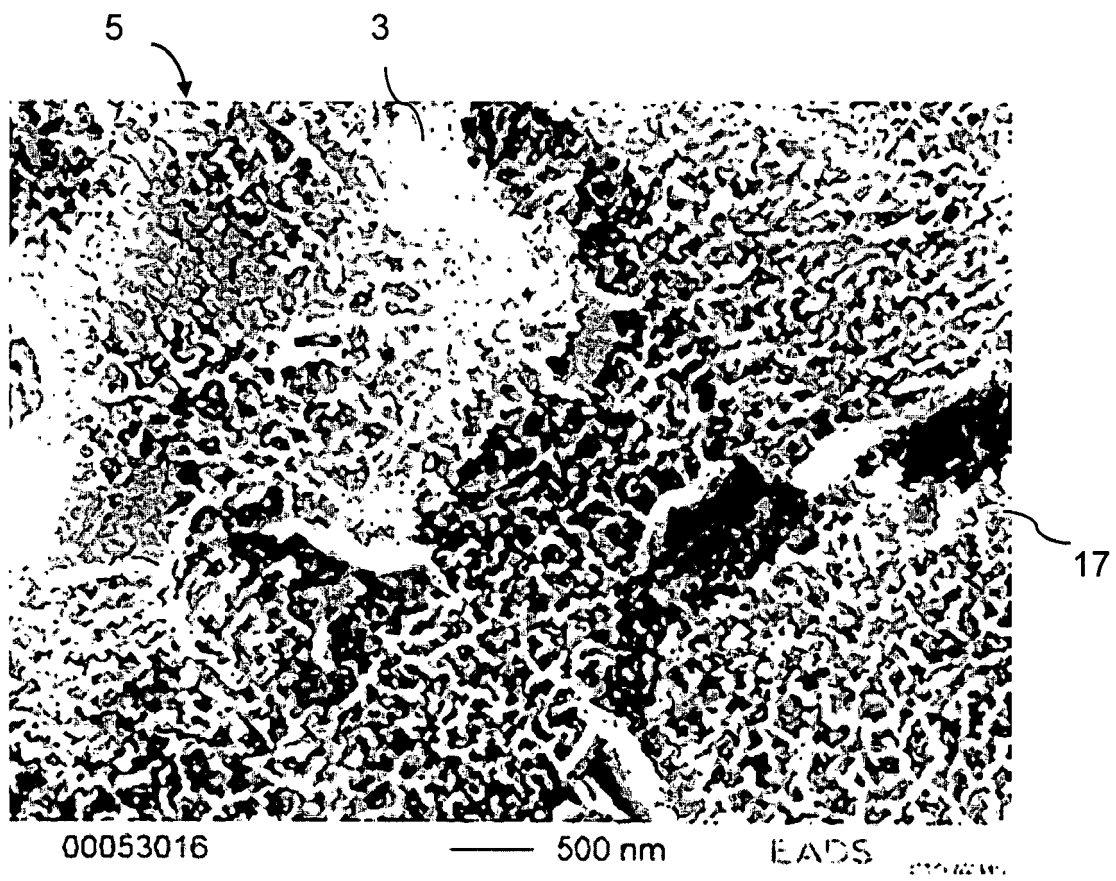


Fig. 2

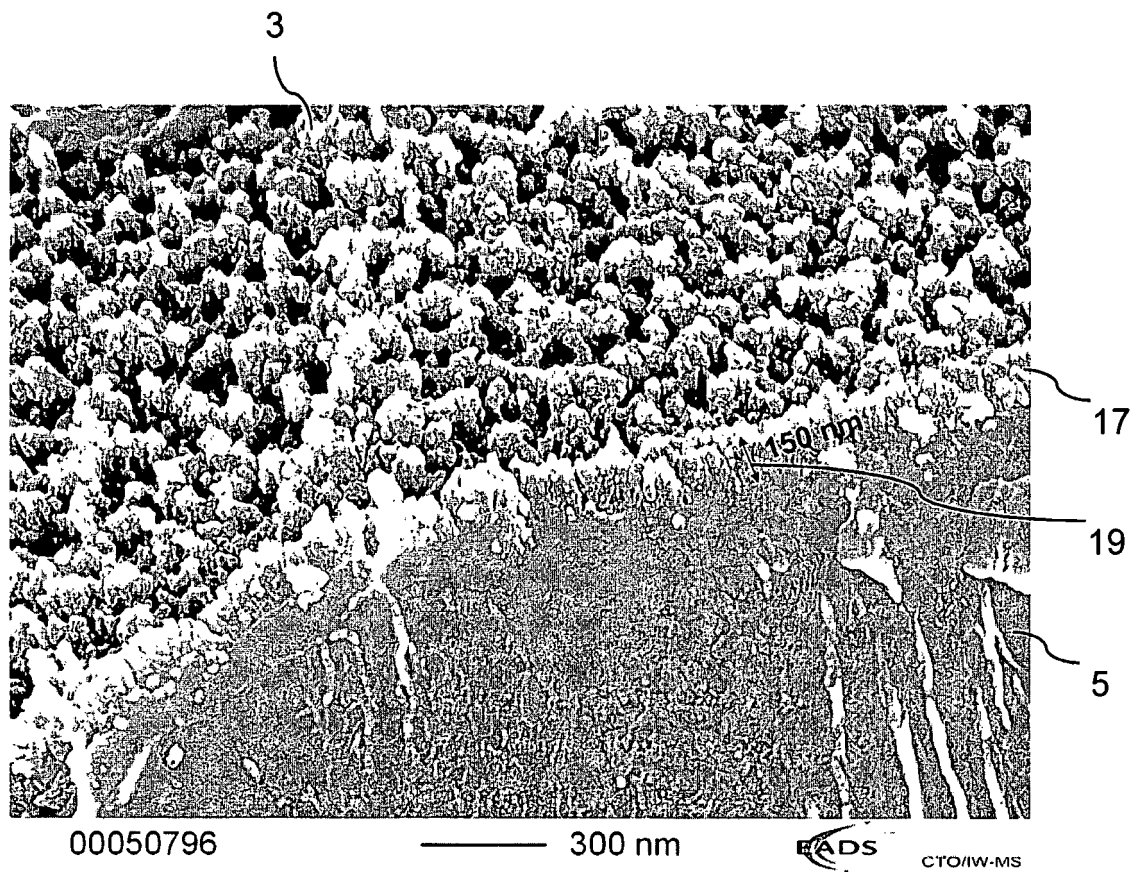


Fig. 3

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

- US 4473446 A [0002]
- US 4394224 A [0002]
- DE 3427543 A1 [0002]
- US 3907609 A [0002]
- US 5814137 A [0002]
- US 6037060 A [0002]
- DE 3802043 C1 [0002]
- DE 102006045951 A1 [0002]