

(19)



(11)

**EP 2 857 560 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**08.04.2015 Patentblatt 2015/15**

(51) Int Cl.:  
**C25D 11/10** (2006.01)      **C25D 11/14** (2006.01)  
**C25D 11/26** (2006.01)      **C25D 11/30** (2006.01)  
**C25D 11/02** (2006.01)      **C25D 11/16** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14184217.9**

(22) Anmeldetag: **10.09.2014**

(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**  
 Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**

(72) Erfinder:  
 • **Dascoulidou-Gritner, Dr. Kyriaki**  
**50321 Brühl (DE)**  
 • **Schwarz, Tamara**  
**50127 Bergheim (DE)**

(74) Vertreter: **Moser Götze & Partner Patentanwälte mbB**  
**Paul-Klinger-Strasse 9**  
**45127 Essen (DE)**

(30) Priorität: **26.09.2013 DE 102013110660**

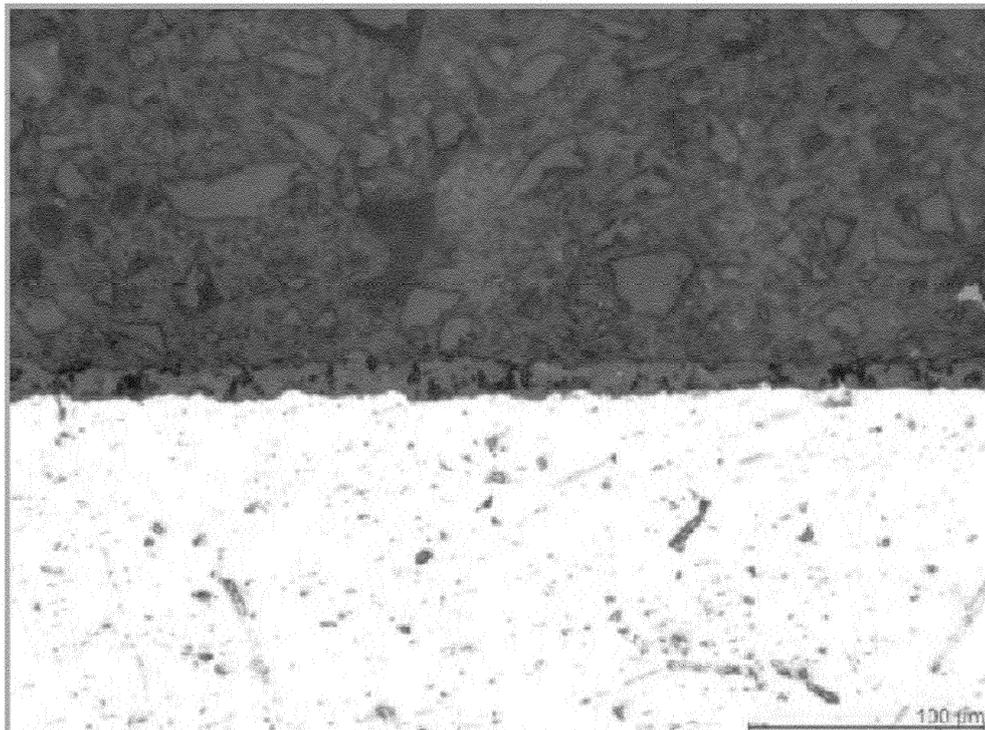
(71) Anmelder: **AHC Oberflächentechnik GmbH**  
**50171 Kerpen (DE)**

(54) **Plasmachemisches Verfahren zur Herstellung schwarzer Oxidkeramiksichten und entsprechend beschichteter Gegenstand**

(57) Plasmachemisches Verfahren zur Herstellung schwarzer Oxidkeramiksichten auf Aluminium, Magnesium, Titan oder deren Legierungen sowie diese Materialien enthaltende Sonderwerkstoffe nach dem Pro-

zess der anodischen Oxidation in wässrigen Elektrolyten, wobei ein Elektrolyt verwendet wird, der Eisen- und Vanadium-haltig ist.

Figur 3



**EP 2 857 560 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein plasmachemisches Verfahren zur Herstellung schwarzer Oxidkeramiksichten auf Leichtmetallen, insbesondere Aluminium, Titan, Magnesium oder deren Legierungen nach dem Prozess der anodischen Oxidation unter Funkenentladung in wässrigen Elektrolyten.

**[0002]** Es ist bekannt, Oxidkeramiksichten auf Leichtmetallen durch plasmachemische Prozesse in wässrigen Elektrolyten herzustellen. Diese Prozesse sind in der Literatur unter anderem unter den Namen anodische Oxidation unter Funkenentladung (ANOF), plasmachemische Oxidation (PCO), plasma electrolytic oxidation (PEO), anodic spark deposition (ASD) sowie micro arc oxidation (MAO) bekannt.

**[0003]** Wie aus EP 0 545 230 A1 bekannt, ist diese anodische Oxidation in wässrigen Elektrolyten eine Gas-Festkörper-Reaktion unter Plasmabedingungen, bei der der hohe Energieeintrag am Fußpunkt der Entladungssäule auf der Anode flüssiges Metall erzeugt, das mit dem aktivierten Sauerstoff ein kurzzeiter-schmolzenes Oxid bildet. Die Schichtbildung erfolgt über Partialanoden. Der Funkenentladung ist ein Formierbereich vorgelagert (P. Kurze; Dechema-Monographien Band 121 - VCH Verlagsgesellschaft 1990, Seite 167-180 mit weiteren Literaturhinweisen). Die Elektrolyte wurden so kombiniert, dass ihre positiven Eigenschaften vereint werden und qualitativ hochwertige anodisch erzeugte Oxidkeramiksichten auf Aluminium entstehen. Durch Kombination verschiedener Salze können höhere Salzkonzentrationen im Elektrolytbad und damit höhere Viskositäten erreicht werden. Solche hochviskosen Elektrolyte haben eine hohe Wärmekapazität, stabilisieren den ausgebildeten Sauerstoffilm auf der Anode und garantieren damit eine gleichmäßige Oxidschichtausbildung (DD-WP 142 360).

**[0004]** Aufgrund des Verlaufs der Stromdichte-Potential-Kurven (SPK) für die anodische Funkenentladung lassen sich drei markante Bereiche unterscheiden, der Faraday-, Funkenentladungs-, und Bogenentladungsbereich (s. P. Kurze loc.cit). Auf dem Metall oder der Metalllegierung befindet sich natürlicherweise eine Sperrschicht. Durch Erhöhung der Spannung des anodisch gepolten Metalls wächst die Sperrschicht. Dann entsteht an der Phasengrenze Metall/Gas/Elektrolyt partiell ein Sauerstoffplasma, durch das sich die Oxidkeramiksicht bildet. Das Metallion in der Oxidkeramiksicht stammt aus dem Metall, der Sauerstoff aus der anodischen Reaktion in dem verwendeten wässrigen Elektrolyten. Die Oxidkeramik ist bei den ermittelten Plasmatemperaturen von etwa 7.000 Kelvin flüssig. Zur Seite des Metalls hin ist die Zeit ausreichend, damit sich die Schmelze der Oxidkeramik gut zusammenziehen kann und so eine aufgesinterte porenarme Oxidkeramiksicht bildet. Zur Seite des Elektrolyten hin wird die Schmelze der Oxidkeramik schnell durch den Elektrolyten abgekühlt und die noch abwandernden Gase, ins-

besondere Sauerstoff und Wasserdampf hinterlassen eine Oxidkeramiksicht mit einem weitmaschig verknüpften Kapillarsystem. Aus rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden Porendurchmesser von 0,1 µm bis 30 µm bestimmt (CERAMIC COATINGS BY ANODIC SPARK DEPOSITION G.P. Wirtz et al, MATERIALS & MANUFACTURING PROCESSES 6 (1), 87-115 (1991), insbesondere Figur 12).

**[0005]** Mit solchen widerstandsfähigen Beschichtungen versehene Bauteile werden u. A. in der Automobil-, Luft- und Raumfahrt- sowie optischen Industrie und auch Medizintechnik eingesetzt.

**[0006]** Die DD 299 595 und DD 299 596 beschreiben die Herstellung schwarzer Konversionsschichten auf Leichtmetallen unter Verwendung von Elektrolyten, welche Chromat enthalten.

**[0007]** Aus DD 221 762 A1 und DD 257 275 A1 ist es z.B. bekannt, dem Elektrolyten Metallsalze, wie Eisenhexacyanoferrat, Nickel-, Kobalt-, oder Chrom-Salze, zur Erzeugung dunkelgefärbter Oxidschichten zuzusetzen.

**[0008]** Aus US 4,659,440 ist der Einsatz von Elektrolyten bekannt, die neben Flusssäure und Peroxiden auch Vanadium-Verbindungen für eine Farbgebung enthalten können.

**[0009]** Einerseits werden in den bekannten Verfahren nach heutigem Kenntnisstand bedenkliche Stoffe in den Elektrolyten eingesetzt, insbesondere krebserregende Chromsalze, oder solche Metallsalze, die sich auf der ECHA Liste (<http://echa.europa.eu>) befinden, da sie als umwelt- und/oder arbeitssicherheitsgefährdend eingestuft sind.

**[0010]** So ist aus der DE 10 2011 055 644 B4 bekannt, Elektrolyten einzusetzen, die Kobalt- und Nickel-Salze enthalten.

**[0011]** Andererseits besteht nach wie vor der Wunsch nach schwarzen Oxidkeramiksichten mit chemischer Beständigkeit und Verschleißfestigkeit.

**[0012]** Daher sollten in Zukunft keine Elektrolyte mehr eingesetzt werden, die Molybdän-, Kobalt-, Chrom- oder Nickel- oder Cyanid-Ionen oder weitere besorgniserregende Stoffe enthalten, da diese zu arbeitssicherheits- oder umweltrelevanten Problemen führen können.

**[0013]** Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Erzeugung schwarzer Oxidkeramiksichten auf Aluminium, Magnesium, Titan oder deren Legierungen sowie diese Materialien enthaltende Sonderwerkstoffe nach dem Prozess der anodischen Oxidation unter Funkenentladung (ANOF) bereitzustellen, bei dem Elektrolyte eingesetzt werden, die schadstoffarm und einfach zu handhaben sind. Insbesondere sollen die Elektrolyte keine Molybdän-, Kobalt-, Chrom- und Nickel-Ionen sowie Cyanid-Ionen und Borate enthalten.

**[0014]** Diese Aufgabe wird durch das in Anspruch 1 wiedergegebene Verfahren gelöst.

**[0015]** Erfindungsgemäß ist erkannt worden, dass durch Einsatz eines Eisen- und Vanadium-haltigen Elektrolyten, schwarze Oxidkeramiksichten auf Aluminium, Magnesium, Titan oder deren Legierungen sowie

diese Materialien enthaltende Sonderwerkstoffe nach dem Prozess der anodischen Oxidation herstellbar sind. Der Elektrolyt ist also Molybdän-, Kobalt-, Chrom- und Nickel-frei.

**[0016]** Mit der Erfindung können schwarze und beständige Oxidkeramiksichten erzeugt werden, deren Schichtdicke über einen breiten Bereich variiert werden kann.

**[0017]** Als tiefschwarz im Sinne der Erfindung werden alle Schichten verstanden, die nach dem CIE L\*a\*b\* System Werte von L\* kleiner oder gleich 30 aufweisen.

**[0018]** Als Aluminium und dessen Legierungen kommen Reinaluminium sowie Legierungen mit Hauptbestandteil Aluminium, wie die Aluminium-Knetlegierungen der Serien EN-AW 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, oder die Aluminium-Gusslegierungen der Serien EN-AC 21000, 21100, 42000, 43000, 43200, 43400, 44300, 46000, 46200, 47000, 47100, 48000, 51000, 51100 in Frage.

**[0019]** Als Magnesium und dessen Legierungen kommen Reinmagnesium sowie die Magnesiumgusslegierungen der ASTM-Bezeichnungen AS41, AM60, AZ61, AZ63, AZ81, AZ91, AZ92, HK31, QE22, ZE41, ZH62, ZK51, ZK61, EZ33, HZ32 sowie die Knetlegierungen AZ31, AZ61, AZ 80, M1, ZK60, ZK40 in Frage.

**[0020]** Des Weiteren lassen sich Reintitan oder auch Titanlegierungen wie TiAl6V4; TiAl5Fe2,5 u.a. einsetzen.

**[0021]** Als Sonderwerkstoffe mit Aluminium, Magnesium, Titan oder deren Legierungen kommen z.B. intermetallische Verbindungen bzw. Phasen, wie Titanaluminide, in Frage.

**[0022]** Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von Aluminium und dessen Legierungen.

**[0023]** Als besonders vorteilhaft hat es sich im Rahmen der Erfindung erwiesen, wenn der Elektrolyt bei der anodischen Oxidation einen pH-Wert von 5,4 bis 10,0 aufweist.

**[0024]** Der Elektrolyt kann ebenfalls anorganische oder organische Anionen enthalten. Bevorzugt enthalten sind 0,2 bis 0,9 Mol/L eines Phosphats eines Alkalimetalls, vorzugsweise ein Dihydrogenphosphat oder Pyrophosphat, insbesondere Kaliumdihydrogenphosphat oder Kaliumpyrophosphat, und/oder 0,15 bis 0,5 Mol/L Zitronensäure oder deren Salze. Zitrone sind besonders bevorzugt, da sie einen kontrollierten Funkenprozess unterstützten. Phosphate erlauben ein besseres Schichtenwachstum.

**[0025]** Ebenfalls sinnvoll ist es, wenn der Elektrolyt 0,8 bis 2,9 Mol/L, vorzugsweise 0,8 bis 2,1 Mol/L eines Stabilisators, insbesondere Hexamethylentetramin, enthält.

**[0026]** Im Rahmen der Erfindung werden Eisen- und Vanadium-Salze dem Elektrolyten zugesetzt, um die gewünschte schwarze Farbe der Oxidkeramiksicht zu erhalten. Insbesondere werden durch die erfindungsgemäße Kombination von Eisen und Vanadium tiefschwarze und dicke Schichten (bis 100 µm) erhalten. Für deren Erzeugung ist das Vorhandensein beider Metallsalze zwin-

gend erforderlich. Wie aus den Vergleichsversuchen (siehe unten) hervor geht, werden mit lediglich einem der beiden Metallsalze keine tiefschwarzen Schichten im Sinne der Erfindung erhalten. Besonders bevorzugt ist es, wenn dazu ein Eisen (III) und ein Vanadium (V) Salz eingesetzt werden. Vorzugsweise werden 0,04 bis 0,09 Mol/L eines Eisen (III) Salzes und 0,035 bis 0,090 Mol/L eines Vanadium (V) Salzes eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt sind die Verwendung von Ammoniumeisen(III)citrat und Ammonium(mono)vanadat als Lieferant für die Metall Ionen. Vorzugsweise werden daher 0,04 bis 0,09 mol/L Ammoniumeisen(III)citrat und 0,035 bis 0,09 mol/L Ammonium(mono)vanadat eingesetzt.

**[0027]** Als besonders geeignet haben sich eine Elektrolyt-Temperatur von 15 bis 60, vorzugsweise bis 40 Grad Celsius herausgestellt.

**[0028]** Vorzugsweise liegt die eingesetzte Stromdichte zwischen 0,02 und 0,10 Acm<sup>-2</sup>, vorzugsweise 0,04 bis 0,08 Acm<sup>-2</sup>, ohne das Abstriche bei der Qualität und Schichtdicke der Oxidkeramiksichten gemacht werden müssen.

**[0029]** Vorteilhafterweise wird die Stromdichte konstant gehalten, bis dass eine Endspannung unterhalb von 1000 V, vorzugsweise 300 bis 650 V erreicht wird.

**[0030]** Die mittels der Erfindung erhältlichen Oxidkeramiksichten können eine Schichtdicke von 5 µm bis 100 µm aufweisen und bestehen aus Oxiden, insbesondere Spinellen, von Aluminium, Eisen und Vanadium.

**[0031]** Mit den erfindungsgemäßen Elektrolytkombinationen sind erstmals tiefschwarze (von L\* kleiner oder gleich 30, vgl. oben) und auch haffteste Schichtdicken größer 50 µm erzeugbar. Insbesondere erlaubt die erfindungsgemäße Elektrolytkombination die Erzeugung dünner oder dicker tiefschwarzer und auch hafftester Schichten von bis zu 100 µm.

**[0032]** Besonders bevorzugt ist es ebenfalls, wenn der Elektrolyt schadstoffarm und einfach zu handhaben ist, also keine Molybdän-, Kobalt-, Chrom- und Nickel-Ionen sowie Cyanid-Ionen und Borat-Ionen enthält.

**[0033]** Weitere Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Beispielen.

Material und Messgeräte der Versuche

#### **[0034]**

- Probenmaterial: a) EN-AW 6082 (EN-AW AlSi1MgMn, Wärmebehandlungszustand T6 und T4); b) EN-AC 46000 (GD-AlSi9Cu3(Fe)),
- Gleichrichter: Fa. RGB Typ WER 21.877 (30A/380V),
- Gestellmaterial: Aluminium (isoliert),
- Farbmessgerät: Fa. BYK-Gardner spectro-guide (Ser.Nr. 1020746), Lichtart/Beobachter D65/10°, Meßgeometrie 45°/0°,
- Schichtdickenmessgerät: Fa. Helmut Fischer GmbH & Co.KG, DUALSCOPE® MP40E, Sonde ETA 3.3H

## Versuchsdurchführung

**[0035]** Die Elektrolyt-Lösungen wurden frisch zubereitet und in übliche Vorrichtungen für die anodische Oxidation eingebracht. Vor der Oxidation wurden alle Probenplatten mit einem handelsüblichen Reiniger entfettet und anschließend in die Elektrolytbäder eingetaucht und kontaktiert. Die Spannung wurde mit einem Gleichrichter der Fa. RGB (30A/380V) angelegt. Nach etwa 10 min. lagen die Spannungen im Bereich 230 bis 290 Volt.

**[0036]** Nach Erreichen der angegebenen Dauer wurden die Probenplatten entnommen, nach üblichen Verfahren gesäubert und untersucht.

**[0037]** An den Proben erfolgten zur Charakterisierung der Schicht nach dem CIE  $L^*a^*b^*$ -System gemäß DIN EN ISO 11664-4, Schichtdickenmessungen sowie Gitterschnitt-Tests gemäß DIN 2499.

**[0038]** Zur Charakterisierung einzelner Schichten wurden Querschliffe hergestellt und diese mittels REM (Rasterelektronenmikroskopie) bzw. EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) festkörperanalytisch untersucht und dokumentiert.

## Ausführungsbeispiele

**[0039]** Die Erfindung soll exemplarisch an nachfolgenden Beispielen erläutert werden:

## Ausführungsbeispiel 1

**[0040]** Eine alkalisch entfettete Aluminium Platte aus der Knetlegierung EN-AW 6082/ AlSi1MgMn wird in einem wässrigen Elektrolyt mit 0,4 Mol/L Zitronensäure; 1,5 Mol/L Hexamethylentetramin; 0,7 Mol/L Kaliumdihydrogenphosphat; 0,05 Mol/L Ammoniumeisen(III)citrat; 0,075 Mol/L Ammonium(mono)vanadat mit einem pH-Wert von 6,1 eingetaucht und als Anode kontaktiert und bei einer Stromdichte von  $0,035 \text{ Acm}^{-2}$ , bei  $25^\circ\text{C}$  für 15 min Laufzeit mittels Funkenentladung beschichtet.

**[0041]** Es wurde eine tiefschwarze festhaftende Beschichtung erhalten mit einer Schichtdicke von  $20 \mu\text{m}$  und einer Farbcharakteristik  $L^* 28,68$ ;  $a^* -0,01$ ;  $b^* -0,33$ .

## Ausführungsbeispiel 2

**[0042]** Eine alkalisch entfettete Aluminium Platte aus der Knetlegierung EN-AW 6082/ AlSi1MgMn wird in einem wässrigen Elektrolyt umfassend 0,4 Mol/L Zitronensäure; 1,5 Mol/L Hexamethylentetramin; 0,7 Mol/L Kaliumdihydrogenphosphat; 0,05 Mol/L Ammoniumeisen(III)citrat; 0,075 Mol/L Ammonium(mono)vanadat mit einem pH-Wert von 6,1 als Anode kontaktiert und bei einer Stromdichte von  $0,035 \text{ Acm}^{-2}$ , bei  $25^\circ\text{C}$  für 60 min Laufzeit mittels Funkenentladung beschichtet.

**[0043]** Es wurde eine tiefschwarze festhaftende Beschichtung erhalten mit einer Schichtdicke von  $80 \mu\text{m}$  und einer Farbcharakteristik  $L^* 26,38$ ;  $a^* -0,15$ ;  $b^* -0,76$ .

## Ausführungsbeispiel 3

**[0044]** Eine alkalisch entfettete Aluminium Platte aus der Gußlegierung EN-AC 46000 / GD-AlSi9Cu3(Fe) wird in einem wässrigen Elektrolyt umfassend 0,4 Mol/L Zitronensäure; 1,5 Mol/L Hexamethylentetramin; 0,7 Mol/L Kaliumdihydrogenphosphat; 0,05 mol/L Ammoniumeisen(III)citrat; 0,075 Mol/L Ammonium(mono)vanadat mit einem pH-Wert von 6,1 als Anode kontaktiert und bei einer Stromdichte von  $0,05 \text{ Acm}^{-2}$ , bei  $30^\circ\text{C}$  für 40 min Laufzeit mittels Funkenentladung beschichtet.

**[0045]** Es wurde eine tiefschwarze festhaftende Beschichtung erhalten mit einer Schichtdicke von  $22 \mu\text{m}$  und einer Farbcharakteristik  $L^* 25,97$ ;  $a^* 0,40$ ;  $b^* 0,20$ .

## Ausführungsbeispiel 4

**[0046]** Eine alkalisch entfettete Aluminium Platte aus der Knetlegierung EN-AW 6082/ AlSi1MgMn wird in einem wässrigen Elektrolyt umfassend 1,3 Mol/L Hexamethylentetramin; 0,35 Mol/L Kaliumpyrophosphat; 0,05 mol/L Ammoniumeisen(III)citrat; 0,075 Mol/L Ammonium(mono)vanadat mit einem pH-Wert von 9,6 als Anode kontaktiert und bei einer Stromdichte von  $0,032 \text{ Acm}^{-2}$ , bei  $40^\circ\text{C}$  für 30 min Laufzeit mittels Funkenentladung beschichtet.

**[0047]** Es wurde eine tiefschwarze festhaftende Beschichtung erhalten mit einer Schichtdicke von  $22 \mu\text{m}$  und einer Farbcharakteristik  $L^* 26,60$ ;  $a^* 0,00$ ;  $b^* -0,60$ .

## Ausführungsbeispiel 5

**[0048]** Eine alkalisch entfettete und sauer gebeizte rein Titan Platte (Grad 2) wird in einem wässrigen Elektrolyt mit der Zusammensetzung 0,4 mol/l Zitronensäure; 1,5 mol/l Hexamethylentetramin; 0,7 mol/l Kaliumdihydrogenphosphat; 0,05 Ammoniumeisen(III)citrat; 0,075 mol/l Ammonium(mono)vanadat mit einem pH-Wert von 6,1 eingetaucht und als Anode kontaktiert und bei einer Stromdichte von  $0,03 \text{ Acm}^{-2}$ , bei  $20^\circ\text{C}$  für 15 min Laufzeit mittels Funkenentladung beschichtet.

**[0049]** Es wurde eine tiefschwarze festhaftende Beschichtung erhalten mit einer Schichtdicke von  $26,5 \mu\text{m}$  und einer Farbcharakteristik  $L^* 29,67$ ;  $a^* 3,91$ ;  $b^* 4,01$ .

## Ausführungsbeispiel 6

**[0050]** Eine alkalisch entfettete Aluminium Platte aus der Knetlegierung EN-AW 6082/ AlSi1MgMn wird in einem wässrigen Elektrolyt umfassend 0,35 Mol/L Zitronensäure, 2,85 Mol/L Hexamethylentetramin, 0,5 Mol/L Kaliumdihydrogenphosphat, 0,05 Mol/L Ammoniumeisen(III)citrat und 0,07 Mol/L Ammonium(mono)vanadat mit einem pH-Wert von 6,6 eingetaucht und als Anode kontaktiert und bei einer Stromdichte von  $0,035 \text{ Acm}^{-2}$ , bei  $25^\circ\text{C}$  für 15 min Laufzeit mittels Funkenentladung beschichtet.

**[0051]** Es wurde eine tiefschwarze festhaftende Be-

schichtung erhalten mit einer Schichtdicke von 12,3  $\mu\text{m}$  und einer Farbcharakteristik  $L^*$  27,91;  $a^*$  0,34;  $b^*$  -0,16.

[0052] Die Farb-Messungen erfolgten mit dem angegebenen Farbmessgerät der Firma BYK-Gardner GmbH (siehe oben). Für jede Probenplatte wurde eine Farbmessung nach CIE  $L^*a^*b^*$ -System durchgeführt.

[0053] Die Schichtdickenmessungen erfolgten mit dem angegebenen Messgerät der Firma Helmut Fischer GmbH & Co.KG (siehe oben). Für jede Probenplatte wurden 10 Messungen der Schichtdicke durchgeführt und der Mittelwert angegeben.

#### Schliffuntersuchungen

[0054] Querschliffuntersuchungen zeigen, dass bei der Vergleichs-Variante gemäß DD 221 762 A1 auf EN-AW 6082 AISi1MgMn starke Schichtdickenschwankungen vorliegen, teilweise ist die Oxidschicht nicht geschlossen (Fig.1 und 2). Die Schichtdicke gemäß Ausführungsbeispiel 1 (Fig. 3 und 4) ist deutlich höher und wirkt homogener als die der Vergleichs-Variante.

#### EDX

[0055] Beim Vergleich der EDX Spektren (Fig.5 und 6) ist zusehen, dass bei der Vergleichs-Variante (Fig. 5) Kobalt, Nickel und Molybdän in der Schicht enthalten sind. Bei der Schicht gemäß der Erfindung (Ausführungsbeispiel 1, Fig. 6) sind dagegen lediglich die Atome Eisen und Vanadat nachweisbar (Fig. 6). Die Spuren von Nickel und Chrom sind materialbedingt.

#### Vergleichsversuche

##### [0056]

a) Als Vergleich zwischen der Erfindung und dem Stand der Technik dienen Werte von Beschichtungen gemäß DD 221 762 A1, die ebenfalls analog vermessen wurden.

Schwarze Beschichtungen nach DD 221 762 A1 weisen zwar Farbwerte nach CIE  $L^*a^*b^*$ -System von  $L^*$  kleiner oder gleich 30 auf. Solche Schichten weisen nach analoger Versuchsdurchführung Schichtdicken von ca. 12  $\mu\text{m}$  auf. Höhere Schichtdicken wären hier zwar möglich, diese sind dann jedoch inhomogen in Farbe und Schichtdicke.

b) Verändert man beim Elektrolyten nach Ausführungsbeispiel 1 die Vanadiumkonzentration, d.h. enthält der Elektrolyt neben Eisen KEIN Vanadium (d.h. 0 g/L) so werden  $L^*$  Werte mit 51,44 erreicht. Bei Erhöhung des Vanadium Anteils im selben Elektrolyten auf 3g/L erhält man mit  $L^*=32,8$ ;  $a^*=1,87$ ;  $b^*=3,87$  ebenfalls braune Schichten.

c) Verändert man beim Elektrolyten nach Ausführungsbeispiel 1 die Eisenkonzentration, d.h. liegt als Metallsalz im Elektrolyten nur eine Vanadiumverbindung und KEIN Eisen vor (d.h. 0g/L

Fe), so erhält man ebenso nur braune Schichten mit  $L^*=37,23$ ;  $a^*=1,99$ ;  $b^*=7,24$ .

Bei Erhöhung der Eisenkonzentration bei konstant Haltung der Vanadiumkonzentration auf 4g/L Fe erhält man ebenfalls braune Schichten mit  $L^*=33,45$ ;  $a^*=1,48$ ;  $b^*=4,0$

#### Patentansprüche

1. Plasmachemisches Verfahren zur Herstellung schwarzer Oxidkeramiksichten auf Aluminium, Magnesium, Titan oder deren Legierungen sowie diese Materialien enthaltende Sonderwerkstoffe nach dem Prozess der anodischen Oxidation in wässrigen Elektrolyten, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Elektrolyt verwendet wird, der Eisen- und Vanadiumhaltig ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt einen pH-Wert von 5,4 bis 10,0 aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt 0,15 bis 0,5 Mol/L Zitronensäure oder deren Salze enthält.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt 0,8 bis 2,9 Mol/L eines Stabilisators, insbesondere Hexamethylentetramin, enthält.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt 0,2 bis 0,9 Mol/L eines Phosphats eines Alkalimetalls, vorzugsweise ein Dihydrogenphosphat oder Pyrophosphat, insbesondere Kaliumdihydrogenphosphat oder Kaliumpyrophosphat, enthält.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt 0,04 bis 0,09 Mol/L eines Eisen (III) Salzes, insbesondere Ammoniumeisen(III)citrat, enthält.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt 0,035 bis 0,090 Mol/L eines Vanadium (V) Salzes, insbesondere Ammonium(mono)vanadat, enthält.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Elektrolytbad eine Temperatur von 15 bis 60 Grad Celsius aufweist.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die eingesetzte Stromdichte von 0,02 bis 0,10  $\text{Acm}^{-2}$ , vorzugsweise 0,04 bis 0,08  $\text{Acm}^{-2}$ , beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Endspannung unterhalb von 1000 V, vorzugsweise 300 bis 650 V, erreicht wird.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxidkeramiksichten eine Schichtdicke im Bereich von 5  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$  aufweisen. 5
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erzeugten Oxidkeramiksichten aus Oxiden, insbesondere Spinellen, von Aluminium, Eisen und Vanadium bestehen. 10
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** tiefschwarze Oxidkeramiksichten mit einer Farbcharakteristik von  $L^*$  kleiner oder gleich 30 erzeugt werden. 15
14. Gegenstand mit einer Oxidkeramiksicht, insbesondere einer Oxid-Schicht aus Aluminium, Eisen und Vanadium, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13. 20

25

30

35

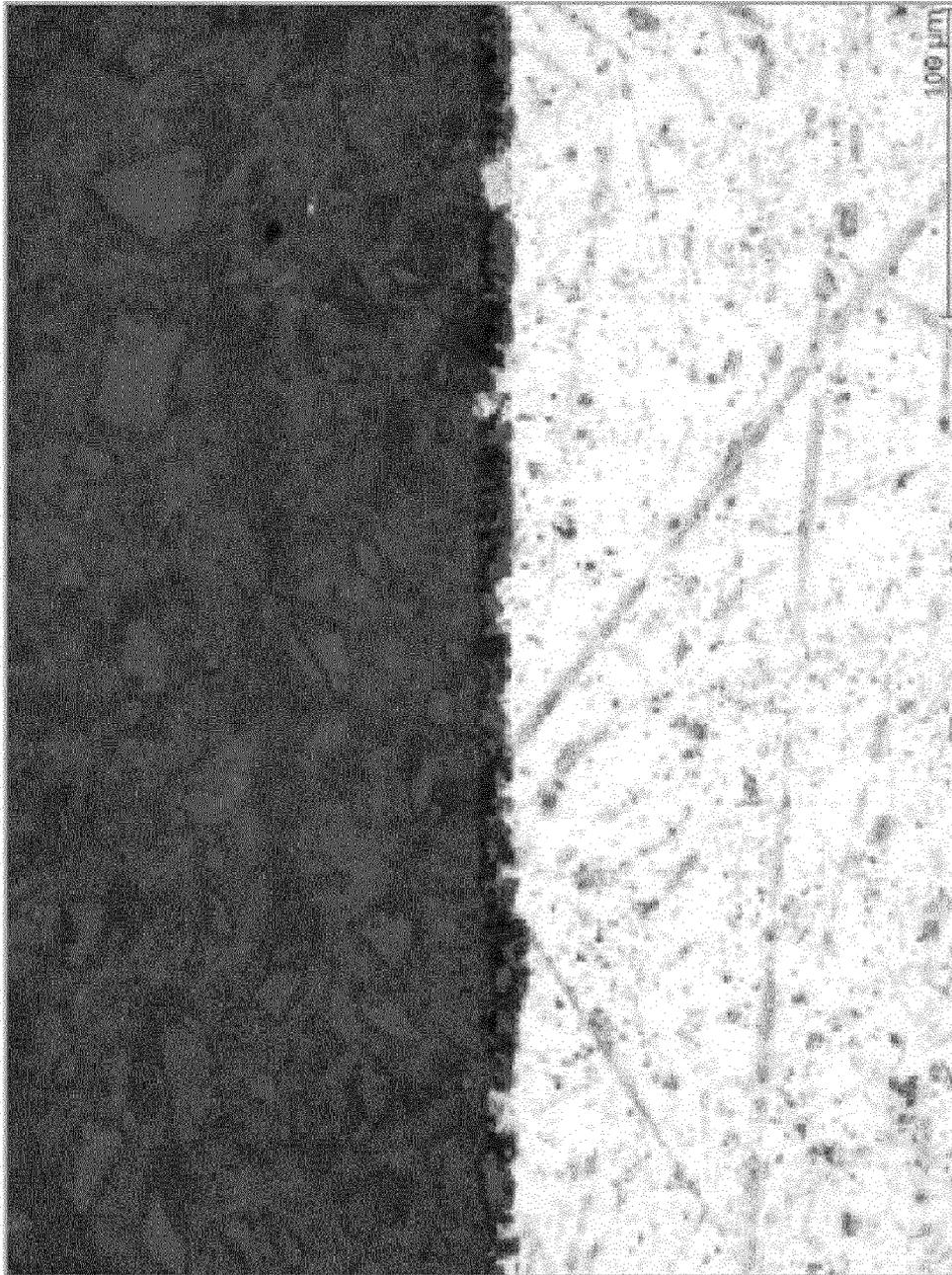
40

45

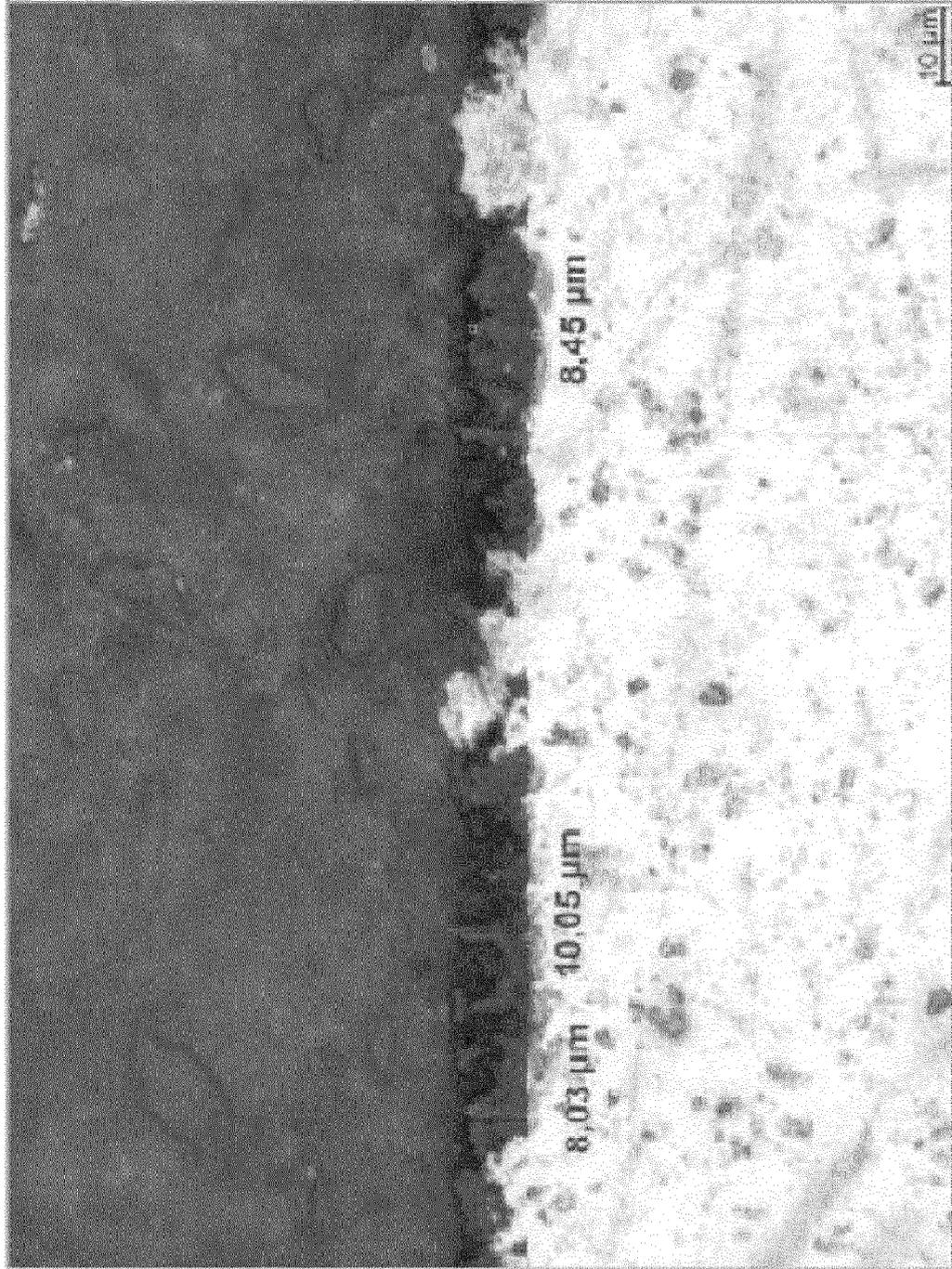
50

55

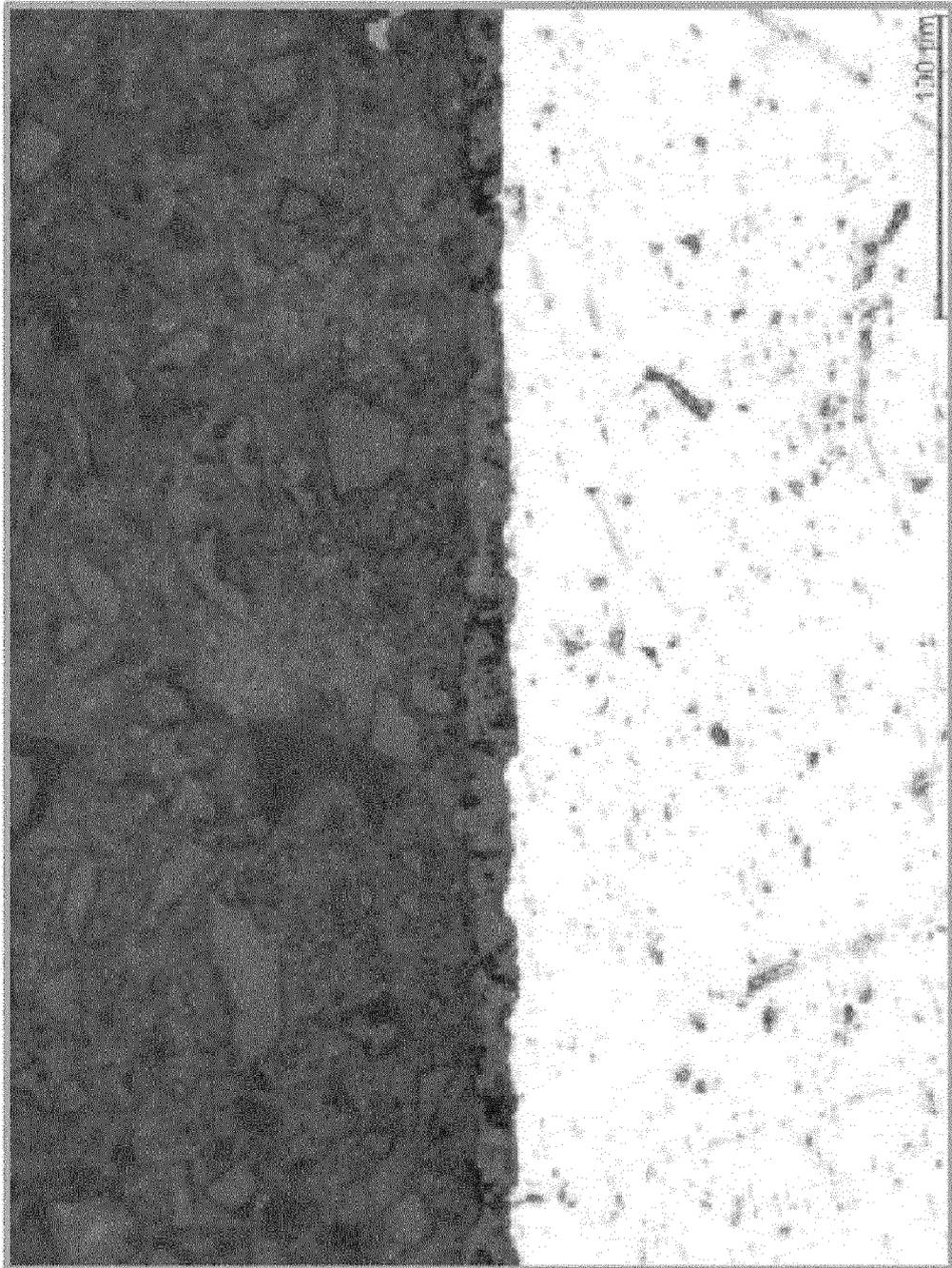
Figur 1



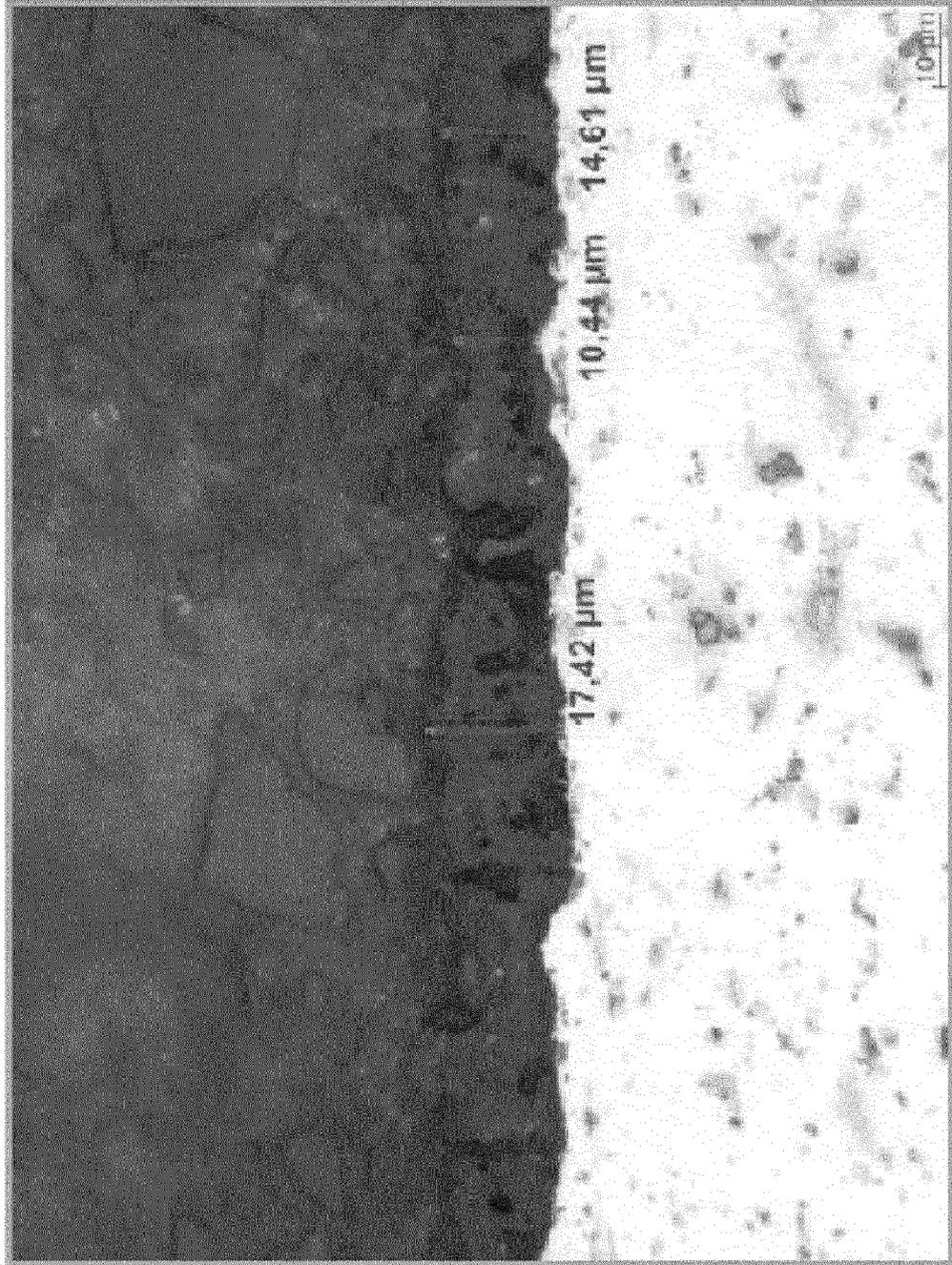
Figur 2



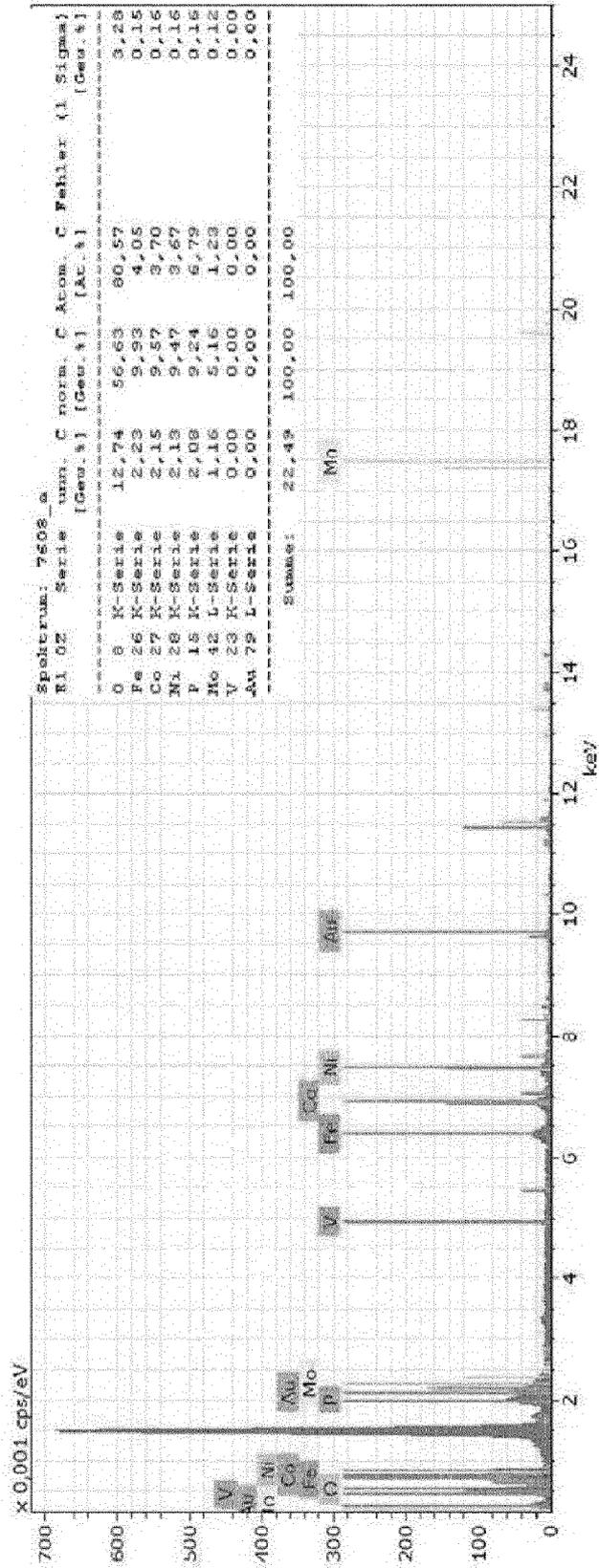
Figur 3



Figur 4



Figur 5







EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 14 18 4217

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	DE 10 2011 055644 A1 (VER ZUR FOERDERUNG VON INNOVATIONEN DURCH FORSCHUNG ENTWICKLUNG UND TE) 23. Mai 2013 (2013-05-23)	1-3,5, 7-14	INV. C25D11/10 C25D11/14 C25D11/26
Y	* Zusammenfassung * * Beispiele 1-4 * * Absatz [0001] *	4,6	C25D11/30 C25D11/02
X	I. J. HWANG ET AL: "Formation of Black Ceramic Layer on Aluminum Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation in Electrolyte Containing Na2W04", MATERIALS TRANSACTIONS, Bd. 53, Nr. 3, 1. Januar 2012 (2012-01-01), Seiten 559-564, XP055170972, ISSN: 1345-9678, DOI: 10.2320/matertrans.M2011263 * Zusammenfassung * * Abbildungen 1, 9 * * Paragraph "Experimental Procedures" * * rechte Spalte; Seite 560, Zeilen 29-31 * * linke Spalte; Seite 563, Zeilen 18-22 *	1,9-14	ADD. C25D11/16
Y	EP 2 189 170 A1 (BIOTRONIK VI PATENT AG [CH]) 26. Mai 2010 (2010-05-26) * Zusammenfassung * * Beispiel 1 *	4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25D
----- -/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>Den Haag</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>20. Februar 2015</b>	Prüfer <b>Lange, Ronny</b>
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	



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 14 18 4217

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	DATABASE WPI Week 201163 Thomson Scientific, London, GB; AN 2011-L61540 XP002736251, -& CN 102 154 673 A (CSIC NO 12 RES INST) 17. August 2011 (2011-08-17) * Zusammenfassung * * Anspruch 4 * * "Embodiment 5" * -----	6	
A	WIRTZ G P ET AL: "CERAMIC COATINGS BY ANODIC SPARK DEPOSITION", MATERIALS AND MANUFACTURING PROCESSES, Bd. 6, Nr. 1, 1. Januar 1991 (1991-01-01), Seiten 87-119, XP000934359, MARCEL DEKKER, NEW YORK, NY, US ISSN: 1042-6914 * Zusammenfassung * * Tabelle 2 * -----	1-14	
A	DE 101 27 770 A1 (VOLKSWAGEN AG [DE]) 12. Dezember 2002 (2002-12-12) * Zusammenfassung * * Beispiele 2, 3 * -----	1-14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>Den Haag</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>20. Februar 2015</b>	Prüfer <b>Lange, Ronny</b>
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 14 18 4217

5

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.

20-02-2015

10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102011055644 A1	23-05-2013	KEINE	
EP 2189170 A1	26-05-2010	DE 102008043970 A1 EP 2189170 A1 US 2010131052 A1	27-05-2010 26-05-2010 27-05-2010
CN 102154673 A	17-08-2011	KEINE	
DE 10127770 A1	12-12-2002	KEINE	

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EPO FORM P0461

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

**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**

- EP 0545230 A1 [0003]
- DD 299595 [0006]
- DD 299596 [0006]
- DD 221762 A1 [0007] [0054] [0056]
- DD 257275 A1 [0007]
- US 4659440 A [0008]
- DE 102011055644 B4 [0010]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- **P. KURZE.** Dechema-Monographien. VCH Verlagsgesellschaft, 1990, vol. 121, 167-180 [0003]
- **G.P. WIRTZ et al.** CERAMIC COATINGS BY ANODIC SPARK DEPOSITION. *MATERIALS & MANUFACTURING PROCESSES*, 1991, vol. 6 (1), 87-115 [0004]