



(11) **EP 2 857 560 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**22.03.2017 Patentblatt 2017/12**

(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 11/06** (2006.01)  
**C25D 11/16** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14184217.9**

(22) Anmeldetag: **10.09.2014**

(54) **PLASMACHEMISCHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG SCHWARZER OXIDKERAMIKSCHICHTEN UND ENTSPRECHEND BESCHICHTETER GEGENSTAND**

PLASMA CHEMICAL METHOD FOR PRODUCING BLACK OXIDE CERAMIC COATINGS AND COATED ARTICLE

PROCÉDÉ PLASMA-CHIMIQUE DESTINÉ À FABRIQUER DES COUCHES EN CÉRAMIQUE OXYDÉE NOIRES ET OBJET REVÊTU CORRESPONDANT

(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**

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

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

(73) Patentinhaber: **AHC Oberflächentechnik GmbH 50171 Kerpen (DE)**

(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)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A1- 2 189 170 DE-A1- 10 127 770**  
**DE-A1-102011 055 644**

- **I. J. HWANG ET AL: "Formation of Black Ceramic Layer on Aluminum Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation in Electrolyte Containing Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>", MATERIALS TRANSACTIONS, Bd. 53, Nr. 3, 1. Januar 2012 (2012-01-01), Seiten 559-564, XP055170972, ISSN: 1345-9678, DOI: 10.2320/matertrans.M2011263**
- **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)**
- **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**

**EP 2 857 560 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]** Plasmachemisches Verfahren zur Herstellung schwarzer Oxidkeramiksichten 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 sparc 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).

Aufgrund des Verlaufs der Stromdichte-Pötenzial-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, insbesondere Sauerstoff und Wasserdampf hinterlassen eine Oxidkeramiksicht mit einem weitmaschig verknüpften Kapillarsystem. Aus rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden Porendurchmesser von 0,1  $\mu\text{m}$  bis 30  $\mu\text{m}$  bestimmt (CERAMIC COATINGS BY ANODIC SPARK DEPOSITION G.P. Wirtz et al, MATERIALS & MANUFACTURING PROCESSES 6 (1), 87-115 (1991), insbesondere Figur 12).

**[0004]** Mit solchen widerstandsfähigen Beschichtungen versehene Bauteile werden u. A. in der Automobil-, Luft- und Raumfahrt- sowie optischen Industrie und auch Medizintechnik eingesetzt.

**[0005]** Die DD 299 595 und DD 299 596 beschreiben die Herstellung schwarzer Konversionssichten auf Leichtmetallen unter Verwendung von Elektrolyten, welche Chromat enthalten.

**[0006]** 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 zu zusetzen.

**[0007]** Aus US 4,659,440 ist der Einsatz von Elektrolyten bekannt, die neben Flusssäure und Peroxiden auch Vanadium-Verbindungen für eine Farbgebung enthalten können.

**[0008]** 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.

**[0009]** So ist aus der DE 10 2011 055 644 B4 bekannt, Elektrolyten einzusetzen, die Kobalt- und Nickel-Salze enthalten.

**[0010]** Andererseits besteht nach wie vor der Wunsch nach schwarzen Oxidkeramiksichten mit chemischer Beständigkeit und Verschleißfestigkeit.

**[0011]** Des Weiteren ist die Herstellung einer schwarzen Keramiksicht auf einer Aluminium-Legierung durch plasma-elektrolytische Oxidation (PEO) bekannt, bei der ein Elektrolyt auf Basis von Natriumwolframat verwendet wird (Hwang et al., Materials Transactions 53(3), 559-564, 2012).

**[0012]** Auch ist eine Methode bekannt, mit welcher schwarze keramische Filme durch microarc oxidation (MAO) mit einem Elektrolyten, welcher Natriumfluorid enthält, hergestellt werden können (DATABASE WPI, Week 201163, Thomson Scientific, London, GB; AN 2011-L6540 & CN 102 154 673 A).

**[0013]** 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.

**[0014]** 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.

**[0015]** Diese Aufgabe wird durch das in Anspruch 1 wiedergegebene Verfahren gelöst.

**[0016]** 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.

**[0017]** Mit der Erfindung können schwarze und beständige Oxidkeramiksichten erzeugt werden, deren Schichtdicke über einen breiten Bereich variiert werden kann.

**[0018]** 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.

**[0019]** 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.

Als Magnesium und dessen Legierungen kommen Reinaluminium 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, AZ80, M1, ZK60, ZK40 in Frage.

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

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

**[0020]** Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von Aluminium und dessen Legierungen.

**[0021]** 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.

**[0022]** 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 un-

terstützten. Phosphate erlauben ein besseres Schichtenwachstum.

**[0023]** 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.

**[0024]** 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 zwingend erforderlich. Wie aus den Vergleichsversuchen (siehe unten) hervor geht, werden mit lediglich einem der beiden Metallsalze keine tiefschwarzen Schichten im Sinne der Erfindung erhalten.

**[0025]** Erfindungsgemäß werden dazu Ammoniumeisen(III)citrat und Ammonium(mono)vanadat eingesetzt und zwar in einer Konzentration von 0,04 bis 0,09 Mol/L und 0,035 bis 0,090 Mol/L.

**[0026]** Als besonders geeignet haben sich eine Elektrolyt-Temperatur von 15 bis 60, vorzugsweise bis 40 Grad Celsius herausgestellt.

**[0027]** 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.

**[0028]** Vorteilhafterweise wird die Stromdichte konstant gehalten, bis dass eine Endspannung unterhalb von 1000 V, vorzugsweise 300 bis 650 V erreicht wird.

**[0029]** 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.

**[0030]** 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.

**[0031]** 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.

**[0032]** Weitere Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Beispielen.

Material und Messgeräte der Versuche

**[0033]**

- Probenmaterial: a) EN-AW 6082 (EN-AW AISi1MgMn, Wärmebehandlungszustand T6 und T4); b) EN-AC 46000 (GD-AISi9Cu3(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

**[0034]** 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.

**[0035]** Nach Erreichen der angegebenen Dauer wurden die Probenplatten entnommen, nach üblichen Verfahren gesäubert und untersucht.

**[0036]** 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.

**[0037]** Zur Charakterisierung einzelner Schichten wurden Querschliffe hergestellt und diese mittels REM (Rasterelektronenmikroskopie) bzw. EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) festkörperanalytisch untersucht und dokumentiert.

#### Ausführungsbeispiele

**[0038]** Die Erfindung soll exemplarisch an nachfolgenden Beispielen erläutert werden:

##### Ausführungsbeispiel 1

Eine alkalisch entfettete Aluminium Platte aus der Knetlegierung EN-AW 6082/ AlSi1 MgMn 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 Acm<sup>-2</sup>, bei 25°C für 15 min Laufzeit mittels Funkenentladung beschichtet.

Es wurde eine tiefschwarze festhaftende Beschichtung erhalten mit einer Schichtdicke von 20 µm und einer Farbcharakteristik L\* 28,68; a\* -0,01; b\* -0,33.

##### Ausführungsbeispiel 2

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(mo-

no)vanadat mit einem pH-Wert von 6,1 als Anode kontaktiert und bei einer Stromdichte von 0,035 Acm<sup>-2</sup>, bei 25°C für 60 min Laufzeit mittels Funkenentladung beschichtet.

Es wurde eine tiefschwarze festhaftende Beschichtung erhalten mit einer Schichtdicke von 80 µm und einer Farbcharakteristik L\* 26,38; a\* -0,15; b\* -0,76.

##### Ausführungsbeispiel 3

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 Acm<sup>-2</sup>, bei 30°C für 40 min Laufzeit mittels Funkenentladung beschichtet.

Es wurde eine tiefschwarze festhaftende Beschichtung erhalten mit einer Schichtdicke von 22 µm und einer Farbcharakteristik L\* 25,97; a\* 0,40; b\* 0,20.

##### Ausführungsbeispiel 4

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 Acm<sup>-2</sup>, bei 40°C für 30 min Laufzeit mittels Funkenentladung beschichtet.

Es wurde eine tiefschwarze festhaftende Beschichtung erhalten mit einer Schichtdicke von 22 µm und einer Farbcharakteristik L\* 26,60; a\* 0,00; b\* -0,60.

##### Ausführungsbeispiel 5

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 Acm<sup>-1</sup>, bei 20°C für 15 min Laufzeit mittels Funkenentladung beschichtet.

Es wurde eine tiefschwarze festhaftende Beschichtung erhalten mit einer Schichtdicke von 26,5 µm und einer Farbcharakteristik L\* 29,67; a\* 3,91; b\*4,01.

##### Ausführungsbeispiel 6

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 Ammonium(eisen(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 Acm<sup>-2</sup>, bei 25°C für 15 min Laufzeit mittels Funkenentladung beschichtet.

Es wurde eine tiefschwarze festhaftende Beschichtung erhalten mit einer Schichtdicke von 12,3 µm und einer Farbcharakteristik L\* 27,91; a\* 0,34; b\* -0,16.

**[0039]** 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.

**[0040]** 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

**[0041]** Querschliffuntersuchungen zeigen, dass bei der Vergleichs-Variante gemäß DD 221 762 A1 auf EN-AW 6082 AlSi1MgMn 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

**[0042]** 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

##### **[0043]**

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 µm 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 Oxidkeramikschichten auf Aluminium, Magnesium, Titan oder deren Legierungen sowie diese Materialien enthaltende Sonderwerkstoffe, welche intermetallischen Verbindungen von Aluminium, Magnesium, Titan oder deren Legierungen umfassen, nach dem Prozess der anodischen Oxidation in einem wässrigen Elektrolyten, welcher Eisen- und Vanadium-haltig ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt 0,04 bis 0,09 Mol/L Ammonium(eisen(III)citrat und 0,035 bis 0,090 Mol/L Ammonium(mono)vanadat enthält.
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** das Elektrolytbad eine Temperatur von 15 bis 60 Grad Celsius aufweist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die eingesetzte Stromdichte von 0,02 bis 0,10 Acm<sup>-2</sup>, vorzugsweise 0,04 bis 0,08 Acm<sup>-2</sup>, beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Endspannung unterhalb von 1000 V, vorzugsweise 300 bis 650 V, erreicht wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxidkeramiksichten eine Schichtdicke im Bereich von 5 µm bis 100 µm aufweisen.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erzeugten Oxidkeramiksichten aus Oxiden, insbesondere Spinellen, von Aluminium, Eisen und Vanadium bestehen.

### Claims

1. Plasma-chemical method for production of black oxide ceramic layers on aluminium, magnesium, titanium or alloys thereof and special substances containing these materials, which comprise intermetallic compounds of aluminium, magnesium, titanium or alloys thereof, according to the process of anodic oxidation in an aqueous electrolyte which contains iron and vanadium, **characterised in that** the electrolyte contains 0.04 to 0.09 Mol/L of ammonium iron(III) citrate and 0.035 to 0.090 Mol/L of ammonium (mono)vanadate.
2. Method as claimed in claim 1, **characterised in that** the electrolyte has a pH value of 5.4 to 10.0.
3. Method as claimed in claim 1 or 2, **characterised in that** the electrolyte contains 0.15 to 0.5 Mol/L citric acid or salts thereof.
4. Method as claimed in any one of the preceding claims, **characterised in that** the electrolyte contains 0.8 to 2.9 Mol/L of a stabiliser, in particular hexamethylene tetramine.
5. Method as claimed in any one of the preceding claims, **characterised in that** the electrolyte contains 0.2 to 0.9 Mol/L of a phosphate of an alkali metal, preferably a dihydrogen phosphate or pyrophosphate, in particular potassium dihydrogen phosphate or potassium pyrophosphate.
6. Method as claimed in any one of the preceding claims, **characterised in that** the electrolyte bath is at a temperature of 15 to 60 degrees Celsius.

7. Method as claimed in any one of the preceding claims, **characterised in that** the current density used is from 0.02 to 0.10 Acm<sup>-2</sup>, preferably 0.04 to 0.08 Acm<sup>-2</sup>.
8. Method as claimed in claim 7, **characterised in that** a final voltage below 1000 V, preferably 300 to 650 V, is achieved.
9. Method as claimed in any one of the preceding claims, **characterised in that** the oxide ceramic layers have a layer thickness in the range of 5 µm to 100 µm.
10. Method as claimed in any one of the preceding claims, **characterised in that** the oxide ceramic layers produced consist of oxides, in particular spinels, of aluminium, iron and vanadium.

### Revendications

1. Procédé plasma-chimique pour la production de couches de céramique oxydée noire sur de l'aluminium, du magnésium, du titane ou de leurs alliages ainsi que sur des matériaux spéciaux contenant ces matières, lesquels comportent des composés intermétalliques d'aluminium, de magnésium, de titane ou de leurs alliages, après le processus d'oxydation anodique dans un électrolyte aqueux qui présente une teneur en fer et en vanadium, **caractérisé en ce que** l'électrolyte contient de 0,04 à 0,09 mol/l de citrate de fer(III) et d'ammonium et de 0,035 à 0,090 mol/l de (mono)vanadate d'ammonium.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'électrolyte a une valeur de pH de 5,4 à 10,0.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'électrolyte contient de 0,15 à 0,5 mol/l d'acide citrique ou de ses sels.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'électrolyte contient de 0,8 à 2,9 mol/l d'un agent stabilisant, en particulier de l'hexaméthylènetétramine.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'électrolyte contient de 0,2 à 0,9 mol/l d'un phosphate d'un métal alcalin, de préférence un dihydrogénophosphate ou un pyrophosphate, en particulier du dihydrogénophosphate de potassium ou du pyrophosphate de potassium.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le bain d'électrolyte a une température de 15 à 60 degrés Celsius.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la densité de courant appliquée est de 0,02 à 0,10 Acm<sup>-2</sup>, de préférence de 0,04 à 0,08 Acm<sup>-2</sup>. 5
8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce qu'**une tension finale inférieure à 1000 V, de préférence de 300 à 650 V, est atteinte.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les couches de céramique oxydée produites ont une épaisseur de couche dans la gamme de 5 µm à 100 µm. 10
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les couches de céramique oxydée produites sont constituées d'oxydes, en particulier de spinelles, d'aluminium, de fer et de vanadium. 15

20

25

30

35

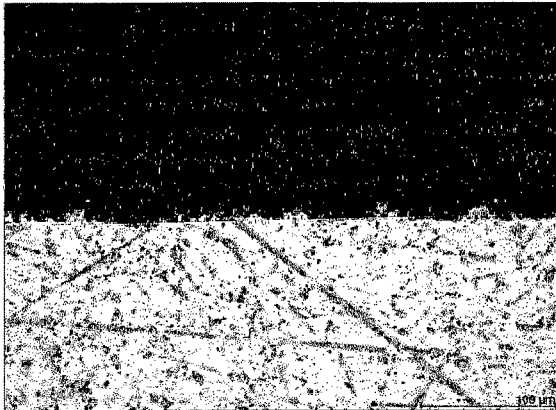
40

45

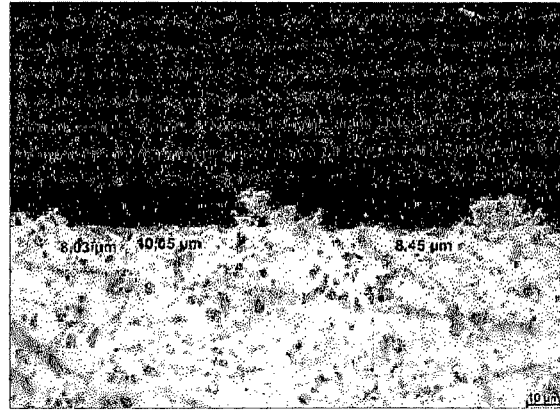
50

55

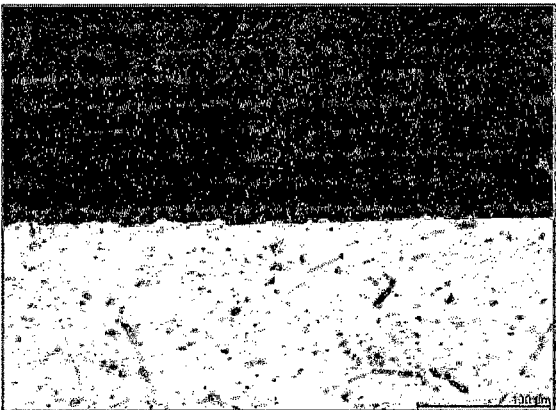
Figur 1



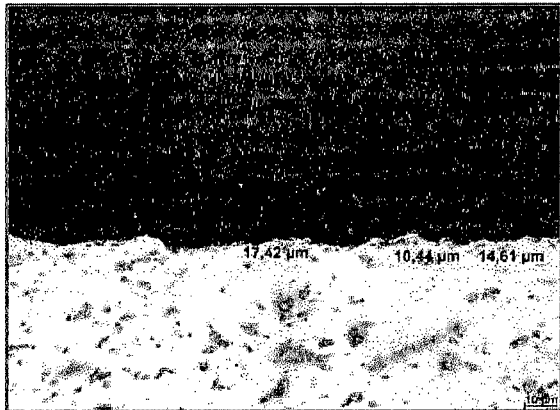
Figur 2

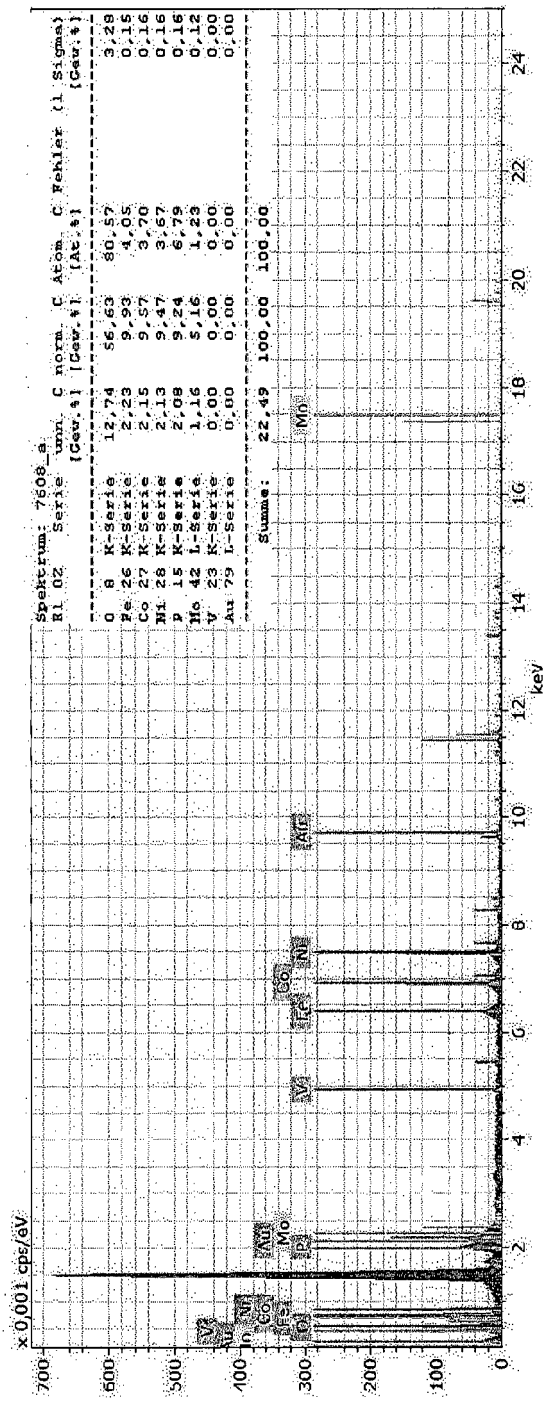


Figur 3

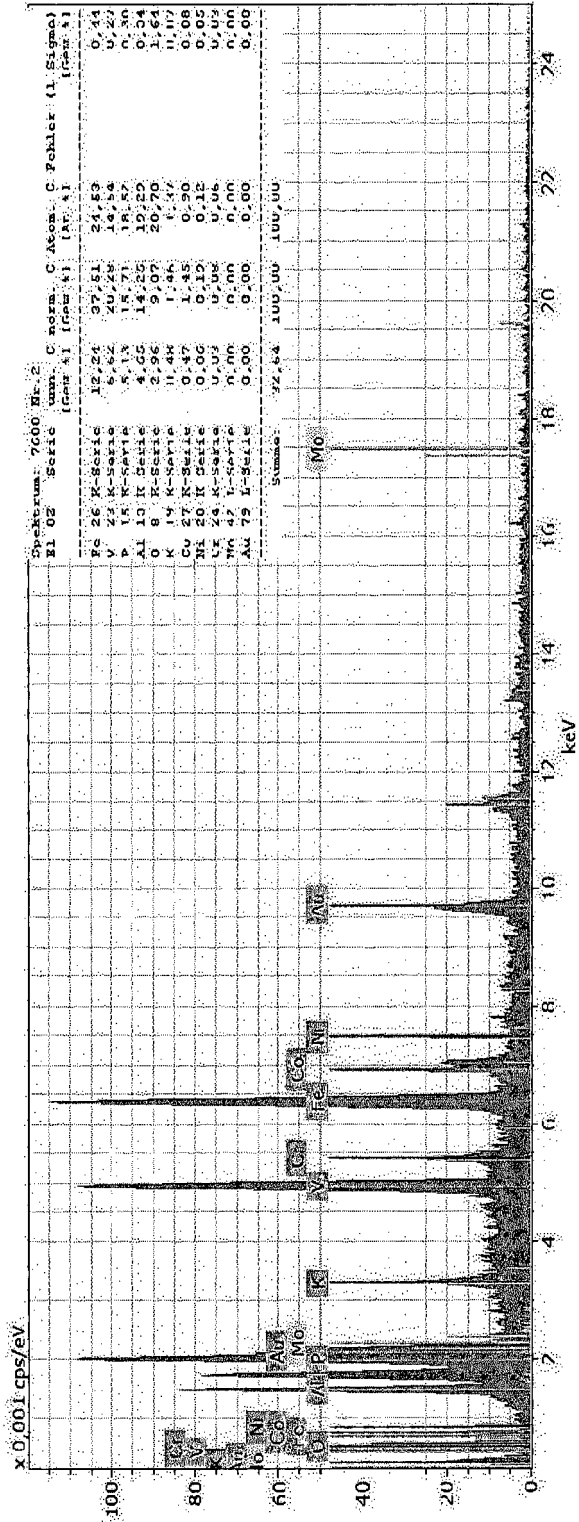


Figur 4





Figur 5



Figur 6

**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 [0005]
- DD 299596 [0005]
- DD 221762 A1 [0006] [0041] [0043]
- DD 257275 A1 [0006]
- US 4659440 A [0007]
- DE 102011055644 B4 [0009]
- CN 102154673 A [0012]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- **P. KURZE.** Dechema-Monographien. VCH, 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 [0003]
- **HWANG et al.** *Materials Transactions*, 2012, vol. 53 (3), 559-564 [0011]