



(11) **EP 2 922 986 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
30.11.2016 Patentblatt 2016/48

(51) Int Cl.:
C25D 11/16 (2006.01) C25D 11/26 (2006.01)
C25D 11/30 (2006.01) C25D 11/34 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13805735.1**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2013/000582

(22) Anmeldetag: **10.10.2013**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2014/079402 (30.05.2014 Gazette 2014/22)

(54) **VERFAHREN ZUR NANOSTRUKTURIERUNG UND ANODISATION EINER METALLOBERFLÄCHE**

METHOD FOR THE NANOSTRUCTURING AND ANODIZATION OF A METAL SURFACE

PROCÉDÉ DE NANOSTRUCTURATION ET D'ANODISATION D'UNE SURFACE MÉTALLIQUE

(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

(74) Vertreter: **Kastel, Stefan et al**
Kastel Patentanwälte
St.-Cajetan-Straße 41
81669 München (DE)

(30) Priorität: **22.11.2012 DE 102012022759**
22.11.2012 DE 102012022758

(56) Entgegenhaltungen:
US-A1- 2001 010 973 US-A1- 2008 011 175

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.09.2015 Patentblatt 2015/40

(73) Patentinhaber: **Airbus Defence and Space GmbH**
82024 Taufkirchen (DE)

(72) Erfinder:
• **BRANDL, Erhard**
85117 Eitensheim (DE)
• **KURTOVIC, Ante**
33106 Paderborn (DE)
• **MERTENS, Tobias**
81571 München (DE)

- **DAOAI WANG ET AL: "Engineering a Titanium Surface with Controllable Oleophobicity and Switchable Oil Adhesion", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, Bd. 114, Nr. 21, 3. Juni 2010 (2010-06-03), Seiten 9938-9944, XP055123253, ISSN: 1932-7447, DOI: 10.1021/jp1023185**
- **MACAK J M ET AL: "Influence of different fluoride containing electrolytes on the formation of self-organized titania nanotubes by Ti anodization", JOURNAL OF ELECTROCERAMICS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO, Bd. 16, Nr. 1, Februar 2006 (2006-02), Seiten 29-34, XP019208330, ISSN: 1573-8663, DOI: 10.1007/S10832-006-3904-0**

EP 2 922 986 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**Gebiet der Erfindung**

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nanostrukturierung und Oxidation einer Oberfläche, die ein anodisierbares Metall und/oder eine anodisierbare Metalllegierung umfasst, die beide mit einer Oxidschicht überzogen sein können, mittels Laser- oder Teilchenstrahlung in einer inerten oder reaktiven Atmosphäre und anschließender Anodisation.

10 Hintergrund der Erfindung

[0002] Die Anodisation von Metallen und Metalllegierungen ist ein altbekanntes Verfahren. Bei diesem wird ein Werkstoff aus einem anodisierbaren Metall oder einer anodisierbaren Metalllegierung als Anode in einer elektrolytischen Zelle eingesetzt, die ferner eine mit der Anode verbundene Kathode (meist aus Edelmetall) und einen Elektrolyten mit einem geeigneten Oxidationsmittel umfasst. Beim Anlegen einer Spannung wird die Oberfläche des Metalls oder der Metalllegierung oxidiert. In Elektrolyten, die ferner einen das Metalloxid wieder auflösenden Zusatz in geeigneter Konzentration enthalten, kann unter geeigneten Bedingungen das Verfahren so geführt werden, dass fortwährend ein kleinerer Teil der oxidierten Oberfläche durch den Elektrolyten wieder herausgelöst wird, während ein größerer Teil der Oberfläche weiterhin oxidiert wird. Auf diese Weise können auf der oxidierten Oberfläche Strukturen von Mikro- oder Nanometerabmessungen, im speziellen Fall von Titan in Form von Nanoröhren, geschaffen werden.

[0003] In vielen Fällen umfassen diese Oberflächen nach der Anodisation jedoch Bereiche, die keine Nanostrukturen aufweisen.

[0004] Aus DAOAI WANG ET AL: "Engineering a Titanium Surface with Controllable Oleophobicity and Switchable Oil Adhesion", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, Bd. 114, Nr 21, 3. Juni 2010 (2010-06-03), Seiten 9938-9944, XP055123253, ISSN: 1932-7447, DOI: 10.1021/jp1023185 ist ein Verfahren zur Erzeugung von oleophoben Nanostrukturen auf Titanoberflächen bekannt, bei dem zunächst die Oberfläche mit einem Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 1064 nm und einer Repetitionsrate der Strahlungsimpulse von 10 kHz und einer Impulslänge der Impulse von 5-25 ns mikrostrukturiert wird, um ein Strukturmuster mit unterschiedlichen Tiefen zu erzeugen, wobei die mit Mikrostrukturen versehene Oberfläche anschließend anodisiert wird.

[0005] Aus MACAK J M ET AL: "Influence of different fluoride containing electrolytes on the formation of self-organized titania nanotubes by Ti anodization", JOURNAL OF ELECTROCERAMICS; KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS; BO, Bd 16, Nr. 1, 1. Februar 2006 (2006-02-01), Seiten 29-34 XP019208330, ISSN: 1573-8663; DOI: 10.1007/S10832-006-3904-0, ist die Bildung von Nanoröhren auf Ti-Oberflächen durch Anodisierung ohne vorherige Strukturierung bekannt.

[0006] Aus der US 2008/011175 A1 ist ein Verfahren zur Erzeugung einer Mikrostruktur auf einer Aluminiumoberfläche bekannt, bei der die Oberfläche mittels Sandstrahlen oder mittels eines Lasers vorstrukturiert und anschließend anodisiert wird.

[0007] Aus der US 2001/0010973 A1 ist ein Verfahren zum Erzeugen von regelmäßig angeordneten engen sehr linearen Poren beschrieben, bei dem zunächst die Oberfläche mit einem Teilchenstrahl in Form eines Elektronenstrahls oder Ionenstrahls derart bestrahlt wird, dass diskrete Startpunkte zum Bilden der Poren an mit einem Abstand von 5 nm bis 1000 nm beabstandeten Stellen ausgebildet werden. Anschließend wird eine anodische Oxidation an dem so bestrahlten Werkstück ausgeführt, um die engen Poren in dem Werkstück auszubilden.

Zusammenfassung der Erfindung

45 **[0008]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren nach Anspruch 1. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0009] Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Nanostrukturierung und Oxidation einer Oberfläche eines Werkstoffs, die ein anodisierbares Metall und/oder eine anodisierbare Metalllegierung, die beide zumindest teilweise mit einer Oxidschicht überzogen sein können, umfasst, bei dem die Oberfläche des Metalls und/oder der Metalllegierung und/oder der Oxidschicht auf dem Metall oder/oder der Metalllegierung, die für eine Laserbestrahlung oder für eine Bestrahlung mit einem Teilchenstrahl zugänglich ist und auf der die Strukturen zu erzeugen sind, mit einem gepulsten Laserstrahl oder einem kontinuierlichen Teilchenstrahl, der aus einem Elektronen- oder Ionenstrahl oder einem Strahl von ungeladenen Partikeln oder einer Kombination derselben ausgewählt ist, vollständig ein- oder mehrmals auf solche Weise abgetastet wird, dass benachbarte Lichtflecke des Laserstrahls oder Abtastflecke des Teilchenstrahls lückenlos aneinander stoßen oder sich überlappen, wobei die folgenden Bedingungen eingehalten werden:

wenn mit einem Laserstrahl abgetastet wird und die Impulslänge der Laserimpulse t etwa 0,1 ns bis etwa 2000 ns ist,

EP 2 922 986 B1

ein ε -Wert von etwa $0,07 \leq \varepsilon \leq$ etwa 2300,

wobei

$$\varepsilon = \frac{P_P^2 \cdot \sqrt{P_m} \cdot f \cdot \alpha \cdot \sqrt{t} \cdot \sqrt{\kappa}}{d^2 \cdot \sqrt{v} \cdot \sqrt{T_v} \cdot \sqrt{c_P} \cdot \sqrt{\lambda}} \cdot 10^3 \quad (\text{Gleichung 1})$$

oder, wenn mit einem Laserstrahl bei einer Wellenlänge des Lasers λ von etwa $100 \leq \lambda \leq$ etwa 11000 nm abgetastet wird und die Impulslänge der Laserimpulse $t <$ etwa 0,1 ns, ein ε_1 -Wert von etwa $0,5 \leq \varepsilon_1 \leq$ etwa 1650, wobei

$$\varepsilon_1 = \frac{P_P \cdot \sqrt{P_m} \cdot f \cdot \alpha \cdot \sqrt{t} \cdot \sqrt{\kappa}}{d^2 \cdot \sqrt{v} \cdot \sqrt{T_v} \cdot \sqrt{c_P}} \cdot 10^3 \quad (\text{Gleichung 2})$$

worin in Gleichung 1 und Gleichung 2:

P_P : Impulsspitzenleistung der austretenden Strahlung [kW];

t : Impulslänge der Impulse [ns];

f : Repetitionsrate der Strahlungsimpulse [kHz];

v : Abtastgeschwindigkeit an der Werkstückoberfläche [mm/s];

d : Durchmesser der energetischen Strahlung an der Materialoberfläche [μm];

α : Absorption der energetischen Strahlung des bestrahlten Materials [%] bei der eingestrahlten Wellenlänge bei Normalbedingungen;

oder,

wenn mit einem Teilchenstrahl abgetastet wird, eine ε_2 -Wert von etwa $0,5 \leq \varepsilon_2 \leq$ etwa 1550,

wobei

$$\varepsilon_2 = \frac{P_m^2 \cdot \sqrt{\kappa} \cdot \alpha}{\sqrt{d^3} \cdot \sqrt{v} \cdot \sqrt{T_v} \cdot \sqrt{c_P}} \cdot 10^2 \quad (\text{Gleichung 3})$$

worin in Gleichung 3:

v : Abtastgeschwindigkeit an der Werkstückoberfläche [mm/s];

d : Durchmesser der energetischen Strahlung an der Materialoberfläche [μm]; mit der Maßgabe, dass $d/v <$ etwa 7000 ns;

α : Absorption der energetischen Strahlung des bestrahlten Materials [%] bei Normalbedingungen;

und in Gleichung 1, Gleichung 2 und Gleichung 3:

P_m : Mittlere Leistung der austretenden Strahlung [W];

T_v : Verdampfungs- bzw. Zersetzungstemperatur des Materials [K] bei Normaldruck

c_P : Spezifische Wärmekapazität [J/kgK] bei Normalbedingungen

κ : Spezifische Wärmeleitfähigkeit [W/mK] bei Normalbedingungen und gemittelt über die verschiedenen Raumrichtungen,

wobei die Atmosphäre, in der das Verfahren stattfindet,

Vakuum oder ein gegenüber der Oberfläche unter den Verfahrensbedingungen inertes Gas oder Gasgemisch ist oder ein gegenüber dem Metall und/oder der Metalllegierung und/oder der Oxidschicht auf dem Metall oder/oder der Metall-

legierung der Oberfläche unter den Verfahrensbedingungen reaktives Gas oder Gasgemisch ist, durch welches das Metall und/oder die Metalllegierung und/oder die Oxidschicht auf dem Metall oder/oder der Metalllegierung bei oder nach dem Abtasten mit dem Laser- oder Teilchenstrahl gegenüber seiner bzw. ihrer Zusammensetzung vor dem Abtasten mit dem Laser- oder Teilchenstrahl chemisch modifiziert wird;

und die Oberfläche anschließend durch Eintauchen in eine Elektrolytlösung, die sowohl ein Oxidationsmittel als auch ein das Oxid wieder auflösendes Agens enthält, das gegebenenfalls identisch mit den Oxidationsmittel sein kann, Verbinden mit einer Kathode und Anlegen einer Spannung anodisiert wird.

Kurze Beschreibung der Figuren

[0010]

Figur 1 zeigt die Oberfläche einer Ti-6Al-4V-Legierung nach einfacher Anodisation.

Figur 2 zeigt die Oberfläche einer Ti-6Al-4V-Legierung nach Nanostrukturierung mittels Laserstrahls.

Figur 3 zeigt die Oberfläche einer Ti-6Al-4V-Legierung nach Nanostrukturierung mittels Laserstrahls in Argonatmosphäre und anschließender Anodisation.

Figur 4 zeigt die Oberfläche einer Ti-6Al-4V-Legierung nach Nanostrukturierung mittels Laserstrahls unter Sauerstoffatmosphäre.

Figur 5 zeigt die Oberfläche einer Ti-6Al-4V-Legierung nach Nanostrukturierung mittels Laserstrahls unter Sauerstoffatmosphäre und anschließender Anodisation.

Detaillierte Beschreibung

[0011] Es wurde überraschend gefunden, dass eine aufeinanderfolgende Behandlung einer gegebenenfalls einen Oxidüberzug aufweisende Metall- oder Metalllegierungsoberfläche eines Werkstoffs durch Nanostrukturierung mittels Laser- oder Teilchenstrahlung in inerte oder reaktiver Atmosphäre und anschließende Anodisation auf der gesamten Oberfläche Nanostrukturen eines Oxids des Metalls oder der Metalllegierung geschaffen werden können, die im Fall von Titan in Form von Nanoröhren vorliegen können. Nach dieser Behandlung bleiben keine Bereiche der Oberfläche zurück, die keine Nanostrukturierung aufweisen. Ferner wurde gefunden, dass die so erzeugten Nanostrukturen feiner und die Nanostruktur homogener ausgeprägt sind als jene, die allein durch Anodisation des Werkstoffs entstehen.

[0012] Die Aufrauung bzw. Strukturierung im Nanometer-Bereich von Oberflächen ist insbesondere für eine gute Haftung von Klebstoffen, Lacken, biologischem Gewebe und sonstigen Beschichtungen, wie Wärmeschutzschichten und metallischen Haftvermittlerschichten, essentiell.

[0013] Eine einmalige oder mehrmalige Bestrahlung mit einem gepulsten Laserstrahl oder einem kontinuierlichen Teilchenstrahl in inerte oder reaktiver Atmosphäre unter den im vorstehend beschriebenen Verfahren genannten Bedingungen kann nanostrukturierte Oberflächen erzeugen, die für eine gute Haftung z.B. von Klebstoffen, Lacken, Lot, Dichtmittel, Knochenzement, Haftvermittler oder biologischem Gewebe sowie von anderen Beschichtungen wie Beschichtungen zum Schutz vor chemischer oder Wärmeeinwirkung sorgen. Es können gegebenenfalls sogar durch alleiniges Zusammenfügen unter Druck zwei Werkstoffe miteinander haffest verbunden werden, wenn auf mindestens einem Werkstoff solche Nanostrukturen erzeugt worden sind.

[0014] Die durch Laser- oder Teilchenstrahlung erzeugten, mit Oberflächenstrukturen versehenen Oberflächen, die beim Arbeiten in reaktiver Atmosphäre gegenüber der Ausgangsoberfläche chemisch modifiziert sind, können je nach Ausführungsform im Allgemeinen offenporige, zerklüftete und/oder fraktalartige Nanostrukturen, wie offenporige Berg- und Tal-Strukturen, offenporige hinterschnittene Strukturen und blumenkohl- oder knollenartige Strukturen, aufweisen. Diese Strukturen bedecken in der Regel die gesamte mit der Strahlung behandelte Metall- oder Metalllegierungsoberfläche.

[0015] Das Abtasten der Ausgangsoberfläche mit dem Laser- oder Teilchenstrahl kann einmal oder mehrmals hintereinander mit denselben Prozessparametern und demselben Laser- oder Teilchenstrahl oder mit unterschiedlichen Prozessparametern mit demselben Laser- oder Teilchenstrahl oder mit unterschiedlichen Laser- und/oder Teilchenstrahlen mit denselben Prozessparametern oder mit unterschiedlichen Prozessparametern durchgeführt werden. Durch mehrmaliges Abtasten kann unter Umständen eine noch feinere Struktur erzeugt werden.

[0016] Es muss erwähnt werden, dass naturgemäß nur solche Oberflächenbereiche behandelt werden können, die von einem Laser- oder Teilchenstrahl erreicht werden können. Bereiche, die vollständig "im Schatten" (z.B. bei hinterschnittenen Geometrien) liegen, können auf die hierin beschriebene Weise nicht strukturiert werden.

[0017] Häufig wird die Ausgangsoberfläche, die das Metall oder die Metalllegierung und/der gegebenenfalls eine Oxidschicht auf denselben umfasst, vor dem Abtasten mit dem Laser- oder Teilchenstrahl nicht vorbehandelt oder gereinigt, sie kann aber auch z.B. mit einem Lösungsmittel gereinigt oder gebeizt werden.

[0018] Eine Strukturierung mit einem Laser- oder Teilchenstrahl allein sorgt, wie oben angeführt, insbesondere für eine gute Anhaftung vieler Materialien. Es gibt jedoch auch viele Fälle, in denen zusammen mit einer Nanostrukturierung eine gleichzeitige Oxidation der Oberfläche erwünscht oder erforderlich ist, die gleichmäßiger ist und/oder eine größere Schichtdicke aufweist und insbesondere noch poröser ist als eine gegebenenfalls nach der Behandlung mit dem Laser- oder Teilchenstrahl verbleibende Oxidschicht (falls von einer mit Oxid überzogenen Oberfläche ausgegangen worden ist).

[0019] Das bzw. die von der Oberfläche umfasste Metall und/oder Metalllegierung, die gegebenenfalls zumindest teilweise mit einer Oxidschicht überzogen sein können, sind aus anodisierbaren Metallen und/oder Metalllegierungen ausgewählt. Dazu zählen insbesondere Aluminium, Titan, Magnesium, Eisen, Cobalt, Zink, Niob, Zirkonium, Hafnium, Tantal, Vanadium und/oder deren Legierungen sowie Stahl. Neben Rein-Titan sind insbesondere Cobalt-Chrom-Legierungen, Cobalt-Chrom-Molybdän-Legierungen und die Legierungen Ti-6Al-4V, Mg-4Al1-Zn, Ta-10W, Al 2024 (Al-4.4Cu-1.5Mg-0.6Mn) und V2A-Stahl (X5CrNi18-10) zu nennen.

[0020] Das Metall und/oder die Metalllegierung, die gegebenenfalls zumindest teilweise mit einer Oxidschicht überzogen sein können, können auch in einem MetallKeramik-Verbundwerkstoff oder einem Verbundwerkstoff aus einem Metall und/oder einer Metalllegierung, das bzw. die wärmeleitende kohlenstoffhaltige und/oder Bornitrid-haltige Teilchen und/oder Fasern enthält, vorliegen.

[0021] Der beim erfindungsgemäßen Verfahren vorliegende Druck liegt im Allgemeinen im Bereich von etwa 10^{-17} bar bis etwa 10^{-4} bar, wenn im Vakuum gearbeitet wird, und im Bereich von etwa 10^{-6} bar bis etwa Atmosphärendruck bei Teilchenstrahlen und bis etwa 15 bar bei Laserstrahlen, wenn in einer Atmosphäre aus einem absichtlich zugesetzten inerten oder reaktiven Gas oder Gasgemisch gearbeitet wird. Die Temperatur außerhalb des Laser- oder Teilchenstrahls liegt im Allgemeinen im Bereich von etwa -50°C - etwa 350°C (im Strahl können natürlich wesentlich höhere Temperaturen vorliegen).

[0022] Der Verdampfungs- bzw. Zersetzungspunkt bei Normaldruck, die spezifische Wärmekapazität c_p bei Normalbedingungen, die über die verschiedenen Raumrichtungen gemittelte spezifische Wärmeleitfähigkeit κ bei Normalbedingungen und die bei Laserstrahlung von der Wellenlänge der Laserstrahlung abhängige Absorption der energetischen Strahlung des bestrahlten Material α bei Normalbedingungen, die in den oben erwähnten Ausdruck für ε oder ε_1 oder ε_2 einzusetzen sind, sind Materialeigenschaften des behandelten Metalls oder der behandelten Metalllegierung. Bei mit einer Oxidschicht bedeckten Metallen oder Metalllegierungen werden für den Verdampfungs- bzw. Zersetzungspunkt bei Normaldruck, die spezifische Wärmekapazität c_p bei Normalbedingungen und die spezifische Wärmeleitfähigkeit κ bei Normalbedingungen die Daten des bzw. der zugrunde liegenden Metalls oder Metalllegierung verwendet.

Gleichung 1

[0023] Werte von ε , die sich aus den Parametern der oben angegebenen Gleichung 1 ergeben müssen, damit die erfindungsgemäß angestrebte Oberflächenstrukturierung erzeugt wird, liegen bevorzugt bei etwa $0,07 \leq \varepsilon \leq$ etwa 2000, mehr bevorzugt bei etwa $0,07 \leq \varepsilon \leq$ etwa 1500.

[0024] Im Folgenden werden bevorzugte Parameter des Verfahrens der Erfindung für die Gleichung 1 angegeben. Es muss betont werden, dass alle Parameter unabhängig voneinander variiert werden können.

[0025] Die Laserwellenlänge λ kann etwa 100 nm bis etwa 11000 nm betragen.

[0026] Die Impulslänge der Laserimpulse t beträgt vorzugsweise etwa 0,1 ns bis etwa 300 ns, mehr bevorzugt etwa 5 ns bis etwa 200 ns.

[0027] Die Impulsspitzenleistung der austretenden Laserstrahlung P_p beträgt vorzugsweise etwa 1 kW bis etwa 1800 kW, mehr bevorzugt etwa 3 kW bis etwa 650 kW.

[0028] Die mittlere Leistung der austretenden Laserstrahlung P_m beträgt vorzugsweise etwa 5 W bis etwa 28.000 W, mehr bevorzugt etwa 20 W bis etwa 9500 W.

[0029] Die Repetitionsrate der Laserimpulse f beträgt vorzugsweise etwa 10 kHz bis etwa 3000 kHz, mehr bevorzugt etwa 10 kHz bis etwa 950 kHz.

[0030] Die Abtastgeschwindigkeit an der Werkstückoberfläche v beträgt vorzugsweise etwa 30 mm/s bis etwa 19000 mm/s, mehr bevorzugt etwa 200 mm/s bis etwa 9000 mm/s.

[0031] Der Durchmesser des Laserstrahls am Werkstück d beträgt vorzugsweise etwa $20 \mu\text{m}$ bis etwa $4500 \mu\text{m}$, mehr bevorzugt etwa $50 \mu\text{m}$ bis etwa $3500 \mu\text{m}$.

Gleichung 2

[0032] Der Werte von ε_1 , die sich aus den Parametern der oben angegebenen Gleichung 2 ergeben müssen, damit die erfindungsgemäß angestrebte Oberflächenstrukturierung erzeugt wird, liegen bevorzugt bei etwa $0,07 \leq \varepsilon_1 \leq$ etwa

EP 2 922 986 B1

1500, mehr bevorzugt bei etwa $0,9 \leq \varepsilon_1 \leq$ etwa 1200.

[0033] Die Laserwellenlänge λ beträgt etwa 100 nm bis etwa 11000 nm.

[0034] Im Folgenden werden bevorzugte Parameter des Verfahrens der Erfindung für die Gleichung 2 angegeben. Es muss betont werden, dass alle Parameter unabhängig voneinander variiert werden können.

[0035] Die Impulslänge der Strahlung t beträgt vorzugsweise etwa 0,005 ns bis etwa 0,01 ns, mehr bevorzugt etwa 0,008 ns bis etwa 0,01 ns.

[0036] Die Impulsspitzenleistung der austretenden Strahlung P_p beträgt vorzugsweise etwa 100 kW bis etwa 30.000 kW, mehr bevorzugt etwa 150 kW bis etwa 25.000 kW.

[0037] Die mittlere Leistung der austretenden Strahlung P_m beträgt vorzugsweise etwa 5 W bis etwa 25.000 W, mehr bevorzugt etwa 20 W bis etwa 9500 W.

[0038] Die Repetitionsrate der Strahlung f beträgt vorzugsweise etwa 100 kHz bis etwa 80.000 kHz, mehr bevorzugt etwa 120 kHz bis etwa 20.000 kHz.

[0039] Die Abtastgeschwindigkeit an der Werkstückoberfläche v beträgt vorzugsweise etwa 30 mm/s bis etwa 60.000 mm/s, mehr bevorzugt etwa 200 mm/s bis etwa 50.000 mm/s.

[0040] Der Durchmesser des Laserstrahls am Werkstück d beträgt vorzugsweise etwa 20 μm bis etwa 4500 μm , mehr bevorzugt etwa 50 μm bis etwa 3500 μm .

[0041] Als Laser können gepulste Festkörperlaser wie z.B. Nd:YAG ($\lambda = 1064$ nm oder 533 nm oder 266 nm), Nd:YVO₄ ($\lambda = 1064$ nm), Diodenlaser mit z.B. $\lambda = 808$ nm, Gaslaser, wie z.B. Excimer-Laser, mit z.B. KrF ($\lambda = 248$ nm) oder H₂ ($\lambda = 123$ nm bzw. 116 nm) oder ein CO₂-Laser (10600 nm) benutzt werden.

Gleichung 3

[0042] Der Werte von ε_2 , die sich aus den Parametern der oben angegebenen Gleichung 3 ergeben müssen, damit die erfindungsgemäß angestrebte Oberflächenstrukturierung erzeugt wird, liegen bevorzugt bei etwa $0,07 \leq \varepsilon_2 \leq$ etwa 1400, mehr bevorzugt bei etwa $0,9 \leq \varepsilon_2 \leq$ etwa 1100.

[0043] Im Folgenden werden bevorzugte Parameter des Verfahrens der Erfindung für die Gleichung 2 angegeben. Es muss betont werden, dass alle Parameter unabhängig voneinander variiert werden können.

[0044] Die mittlere Leistung der austretenden Strahlung P_m beträgt vorzugsweise etwa 1 W bis etwa 25.000 W, mehr bevorzugt etwa 20 W bis etwa 9500 W.

[0045] Die Abtastgeschwindigkeit an der Werkstückoberfläche v beträgt vorzugsweise etwa 100 mm/s bis etwa 8.000.000 mm/s, mehr bevorzugt etwa 200 mm/s bis etwa 7.000.000 mm/s.

[0046] Der Durchmesser des Teilchenstrahls am Werkstück d beträgt vorzugsweise etwa 20 μm bis etwa 4500 μm , mehr bevorzugt etwa 50 μm bis etwa 3500 μm .

[0047] Das Verhältnis von Strahldurchmesser zu Abtastgeschwindigkeit unterliegt einer Beschränkung, es muss nämlich $d/v <$ etwa 7000 ns sein.

[0048] Geeignete Strahlenquellen für Elektronen- und Ionenstrahlen und Strahlen aus ungeladenen Teilchen sind dem Fachmann bekannt.

[0049] Die Atmosphäre, in der beim erfindungsgemäßen Verfahren gearbeitet wird, kann Vakuum oder ein gegenüber der Oberfläche unter den Verfahrensbedingungen inertes Gas oder Gasgemisch sein, wobei es sich bei den inertem Gasen je nach Oberfläche und Verfahrensbedingungen um ein Edelgas, z.B. Argon, Helium oder Neon, oder in vielen Fällen auch um Stickstoff oder CO₂, oder ein Gemisch dieser Gase handeln kann. Das inerte Gas oder Gasgemisch wird so ausgewählt, dass es bei einem bzw. einer gegebenen Metall, Metalllegierung oder Oxidschicht auf denselben unter den Arbeitsbedingungen von Druck und Temperatur keine Reaktion mit dem Metall, der Metalllegierung oder einer Oxidschicht darauf eingeht.

[0050] Der Druck liegt, wenn im Vakuum ohne Gaszusatz gearbeitet wird, bevorzugt bei 10^{-17} bis 10^{-4} bar. Wenn mit inertem Gaszusatz gearbeitet wird, liegt der Druck im Allgemeinen bei 10^{-6} bis 1 bar, wenn Teilchenstrahlen verwendet werden, und bis 15 bar, wenn Laserstrahlen verwendet werden. Umgebungsdruck und -temperatur sind bevorzugt, wenn es die gegebene Oberfläche zulässt.

[0051] Andererseits kann die Atmosphäre, in der beim erfindungsgemäßen Verfahren gearbeitet wird, ein reaktives Gas umfassen, durch das das erfindungsgemäße Oberflächenmaterial chemisch modifiziert wird. Zu den reaktiven Gasen, in denen das Verfahren durchgeführt werden kann, gehören beispielsweise anorganische Gase oder Gasgemische, wie z.B. Wasserstoff, Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Halogene, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Ammoniak, Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid, Distickstoffmonoxid, Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff, Borane und/oder Silane (z.B. Monosilan und/oder Disilan).

[0052] Organische Gase oder Gase mit organischen Gruppen können ebenfalls eingesetzt werden. Dazu gehören z.B. niedere, gegebenenfalls halogenierte Alkane, Alkene und Alkine, wie Methan, Ethan, Ethen (Ethylen), Propen (Propylen), Ethin (Acetylen), Methylfluorid, Methylchlorid und Methylbromid, sowie Methylamin und Methylsilan. Auch eine Mischung eines anorganischen und organischen oder organische Gruppen enthaltenden Gases kann verwendet

werden.

[0053] Wenn ein Gasgemisch vorliegt, genügt es, dass ein Gasbestandteil desselben oder eine Mischung von mehreren Gasbestandteilen ein reaktives Gas ist; bei dem Rest kann es sich um ein inertes Gas, in der Regel ein Edelgas, handeln. Die Konzentration des reagierenden Gases oder Gasgemisches kann von wenigen ppb, z.B. 5 ppb, bis zu

mehr als 99 Vol.-% variieren.

[0054] Die Auswahl des reaktiven Gases oder Gasgemisches hängt natürlich von der beabsichtigten Modifikation des erfindungsgemäßen Oberflächenmaterials ab. Wenn eine oxidhaltige Oberfläche reduziert werden soll, um z.B. Hydroxidgruppen einzuführen, wird man natürlich ein reduzierendes Gas wie Wasserstoff als reaktives Gas (gegebenenfalls in Mischung mit einem inerten Gas) verwenden. Für eine Oxidation der Oberfläche wird man hingegen z.B. ein sauerstoffhaltiges Gas in Betracht ziehen. Dem Fachmann ist bekannt, welches reaktive Gas er wählen muss, um damit bei einem gegebenen erfindungsgemäßen Oberflächenmaterial einen gewünschten Effekt zu erzielen.

[0055] Der Druck des reaktiven Gases oder Gasgemisches, das gegebenenfalls nur einen reaktiven Gasanteil umfasst, liegt im Allgemeinen im Bereich von etwa 10^{-6} bar bis etwa 1 bar, wenn ein Teilchenstrahl verwendet wird, und bis etwa 15 bar, wenn ein Laserstrahl verwendet wird. Atmosphärendruck ist bevorzugt. Es kann bei Gastemperaturen gearbeitet werden, die außerhalb des Laserstrahls im Allgemeinen im Bereich von etwa -50°C bis etwa 350°C liegen. Im Laserstrahl können natürlich wesentlich höhere Temperaturen entstehen.

[0056] Ob eine chemische Modifikation eines gegebenen Oberflächenmaterials erfolgt ist, kann der Fachmann durch geeignete Analyseverfahren, wie X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), EDX (energy dispersive X-ray analysis), FTIR-Spektroskopie, Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS), EELS (electron energy loss spectroscopy), HAADF (high angle annular dark field) oder NIR (near infrared spectroscopy) in Erfahrung bringen.

[0057] Wenn das Metall und/oder die Metalllegierung auf der Werkstoffoberfläche wie vorstehend beschrieben nanostrukturiert worden ist, wird diese einer Anodisation unterzogen, bei der das Werkstück, das die Anode bildet, in eine Elektrolytlösung eingetaucht, mit einer gewöhnlich Edelmetall umfassenden Kathode verbunden und unter Anlegen einer Spannung anodisiert.

[0058] Allgemein gilt für die Erzeugung von hoch porösen und/oder in Form von Nanoröhren vorliegenden Oxidschichten mittels Anodisation, dass der Elektrolyt eine Doppelfunktion aufweisen muss: er muss einerseits fortlaufend das Metall oder die Metalllegierung oxidieren und andererseits das gebildete Oxid teilweise wieder lösen. Auf diese Weise entstehen hoch poröse oder Nanoröhren-Strukturen. Demgemäß muss der Elektrolyt ein wirksames Oxidationsmittel und gleichzeitig ein Agens enthalten, das für die Wiederauflösung des Oxids sorgt.

[0059] Der Fachmann kennt zahlreiche Elektrolyte und Verfahrensbedingungen für die Anodisation.

[0060] Bei der Anodisation wird eine Elektrolytlösung eingesetzt, die als Oxidationsmittel gewöhnlich entweder eine oxidierende anorganische oder organische Säure oder ein oxidierendes saures Salz oder ein alkalisches Oxidationsmittel auf Hydroxid-Basis enthält. Zu den einsetzbaren anorganischen Säuren und sauren Salzen zählen z.B. Schwefelsäure, Chromsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure und Ammoniumsulfat, zu den einsetzbaren organischen Säuren z.B. Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure und Weinsäure. Salzsäure kann zur Einstellung eines geeigneten pH verwendet werden. Hydroxidhaltige alkalische Oxidationsmittel basieren häufig auf Natronlauge.

[0061] Zur Erzielung einer Mikro- oder Nanostruktur wird ein Teil des gebildeten Oxids wieder in Lösung gebracht. Dies kann mit einer Säure, bei der es sich um eine andere Säure oder in manchen Fällen auch um die gleiche Säure wie die zur Oxidation eingesetzte handeln kann, oder mit einem saures Salz geschehen. Häufig ist das Gegenion der Säure oder das Anion des Salzes ein Komplexbildner für das anodisierte Metall oder die anodisierte Metalllegierung.

[0062] So kann Weinsäure, deren Anion ein Komplexbildner ist, als das oxidlösende Agens verwendet werden, beispielsweise in Verbindung mit Phosphorsäure als dem (weiteren) Oxidationsmittel. Häufig wird auch Flusssäure oder gegebenenfalls Ammoniumfluorid zur Wiederauflösung des Oxids eingesetzt.

[0063] Ein Beispiel, bei dem die oxidierende Säure identisch ist mit dem das Oxid wieder lösenden Agens, ist Phosphorsäure im Fall der Anodisation von Aluminium, deren alleiniger Einsatz zur Bildung einer Mikro- oder Nanostruktur führt.

[0064] Die Konzentrationen des Oxidationsmittels und des oxidlösenden Agens, das häufig in geringerer molarer Konzentration im Vergleich zum Oxidationsmittel eingesetzt wird, und der pH der Elektrolytlösung variieren je nach Metall oder Metalllegierung und der gewünschten Schichtdicke und Porosität. Dies gilt auch für die im jeweiligen Verfahren verwendete Spannung und Temperatur.

[0065] Bei einigen Metallen, insbesondere Titan und Titanlegierungen, kann vorteilhaft Ammoniumsulfat als Oxidationsmittel zusammen mit Ammoniumfluorid als oxidlösendem Agens verwendet werden, was die Handhabung der äußerst toxischen Flusssäure vermeidet und im erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugt ist.

[0066] Zum Beispiel umfasst der wässrige Elektrolyt in dieser bevorzugten Verfahrensvariante im Allgemeinen 10 bis 1000 g/l, z.B. 100 bis 500 oder 160 g/l, bevorzugt 120 bis 140 g/l und insbesondere 130g/l Ammoniumsulfat sowie im Allgemeinen 0,1 bis 10 g/l, bevorzugt 2 bis 6 g/l und insbesondere Ammoniumfluorid, wobei die Temperaturen im Allgemeinen bei 20 bis 50°C , bevorzugt bei 22 bis 28°C und insbesondere bei 25°C liegen und eine Spannung von 1 bis 60 V, bevorzugt 10 bis 20 V über eine Zeitspanne von 4 min bis 24 h, vorzugsweise 27 bis 33 Minuten und insbesondere

30 Minuten angelegt wird, wenn eine Oxidschicht mit einer Schichtdicke im Bereich von 100 bis 1000 nm, beispielsweise von 200 bis 450 nm oder 300 bis 400 nm und für manche Zwecke bevorzugt von 340 bis 360 nm erzeugt werden soll, deren gesamte Oberfläche von Nanoröhren mit einem Durchmesser im Bereich von 10 bis 300 nm, beispielsweise von 20 bis 220 nm oder auch 180 nm, besonders bevorzugt von 30 bis 100 oder 40 bis 80 nm bedeckt ist.

[0067] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können auf eventuell mit dünnen Oxidschichten überzogenen Metallen und/oder Metalllegierungen Oxidschichten erzeugt werden, die an der Oberfläche vollständig in nanostrukturierter Form, insbesondere in Form von Nanoröhren vorliegen und die Metalle oder Metalllegierungen vollständig bedecken.

[0068] Die erfindungsgemäß erzeugten Oxidschichten auf Metallen oder Metalllegierungen, die die oben beschriebenen Nanostrukturen, insbesondere Nanoröhren aufweisen, sorgen für eine ausgezeichnete Haftung von beispielweise Klebstoffen, Lacken, Lot, Dichtmittel, Knochenzement, Haftvermittler oder biologischem Gewebe sowie von anderen Beschichtungen wie Beschichtungen zum Schutz vor chemischer oder Wärmeeinwirkung. Ferner können, wenn mindestens ein Werkstück eine gemäß der Erfindung hergestellte Oberfläche aufweist, zwei derartige Werkstücke oder ein derartiges Werkstück mit einem mit einem Werkstück mit einer Oberfläche aus einem anderen Werkstoff durch bloßes Fügen unter erhöhtem Druck bei Raumtemperatur oder bei erhöhten Temperaturen mit zufriedenstellender Haftung miteinander verbunden werden.

[0069] Die erfindungsgemäß erzeugten Oberflächen können aber auch für andere Zwecke als die Verbesserung der Haftung dienen. Die Oxidation und Nanostrukturierung bewirkt Änderungen der physikalischen und/oder chemischen Wechselwirkung der Oberfläche mit Licht oder Materie. Insbesondere ist die elektrische Leitfähigkeit verringert und die Korrosionsbeständigkeit erhöht. Farbe oder Emissivität der Oberfläche sind ebenfalls verändert.

[0070] Die starke Vergrößerung der Oberfläche durch die Bildung von Nanostrukturen, insbesondere von Nanoröhren, kann ferner eine starke Erhöhung von katalytischen Wirkungen der Oberfläche selbst oder einer dünnen und/oder nanoskaligen Beschichtung auf derselben z.B. mit Farbstoffen oder Metallkatalysatoren zur Folge haben, da heterogene Katalyse bekanntlich ein Oberflächenphänomen ist. Auch rein physikalische Phänomene, wie die Erhöhung der Zahl der Punkte, an denen sich Kristallkeime oder Blasenkeime bilden können, können genutzt werden.

[0071] Ein Beispiel für besonders bevorzugte Werkstücke mit erfindungsgemäß hergestellter Oberfläche sind Metallprothesen und -implantate, die z.B. Titan oder eine Titanlegierung umfassen. Die porösen Oberflächen sorgen dafür, dass die biologischen Materialien im Körper, mit denen sie verwachsen sollen, hervorragend an ihnen haften.

[0072] Das folgende Beispiel erläuterte die Erfindung näher.

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1- Anodisation einer Ti-6Al-4V-Oberfläche

[0073] Eine gebeizte Ti-6Al-4V-Oberfläche wurde wie folgt anodisiert:

Ein Werkstück aus Ti-6Al-4V mit gebeizter Oberfläche wurde in eine wässrige Elektrolyt-Lösung bei 25°C getaucht, die 130 g/l Ammoniumsulfat und 0,5 g/l Ammoniumfluorid enthielt.

[0074] Zwischen dem Ti-6Al-4V-Werkstück, das als Anode verwendet wurde, und einer Edelmetallkathode wurde über 30 min eine Spannung von 10 bis 25 V angelegt. Die erhaltene Oberfläche, die neben Bereichen mit Nanoröhren große Bereiche ohne Strukturierung (α -Phase des Ti-6Al-4V-Gefüges) auf der Oberfläche aufweist, ist in Fig. 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 2 - Nanostrukturierung einer Ti-6Al-4V-Oberfläche mittels gepulster Laserstrahlung in inerter Atmosphäre

[0075] Ein Ti-6Al-4V-Werkstück mit gebeizter Oberfläche wurde einmal mit einem diodengepumpten Nd:YVO₄ (Neodym-gepumptem Yttrium-Orthovanadat)-Laser (Wellenlänge λ : 1064 nm) unter Argonatmosphäre bei Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur abgetastet.

[0076] Die übrigen Verfahrensparameter waren:

P_p (Impulsspitzenleistung der austretenden Laserstrahlung): 38 kW

P_m (mittlere Leistung der austretenden Laserstrahlung): 6 W

t (Impulslänge der Laserimpulse): 17 ns

f (Repetitionsrate der Laserimpulse) 10 kHz

v (Abtastgeschwindigkeit an der Werkstückoberfläche): 800 mm/s

d (Durchmesser des Laserstrahls am Werkstück): 80 μ m

α (Absorption der Laserstrahlung des bestrahlten Material): 15 %

T_v (Siedepunkt des Materials bei Normaldruck): 3560 K

c_p (Spezifische Wärmekapazität): 580 J/kgK
 κ (Spezifische Wärmeleitfähigkeit) 22 W/mK

[0077] Daraus ergibt sich $\varepsilon = 1,2$, d.h. ε liegt im Bereich, der durch vorstehende Gleichung 1 gefordert wird.

[0078] Die erhaltene Oberfläche ist in Fig. 2 gezeigt. Man kann erkennen, dass die Oberfläche durchgehend eine knöllchenartige Nanostruktur, aber keine Nanoröhren aufweist.

Beispiel 1. Nanostrukturierung einer Ti-6Al-4V-Oberfläche mittels gepulster Laserstrahlung in inerter Atmosphäre und anschließender Anodisation

[0079] Ein Ti-6Al-4V-Werkstück mit gebeizter Oberfläche wurde einmal mit einem diodengepumpten Nd:YVO₄ (Neodym-gepumptem Yttrium-Orthovanadat)-Laser (Wellenlänge λ : 1064 nm) unter Argonatmosphäre bei Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur abgetastet.

[0080] Die übrigen Verfahrensparameter waren ebenfalls wie im vorstehenden Vergleichsbeispiel 2 beschrieben.

[0081] Anschließend wurde das Werkstück, das eine wie vorstehend beschriebene nanostrukturierte Oberfläche aufwies, einer wie im vorstehenden Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Anodisation unterzogen.

[0082] Die erhaltene Oberfläche ist in Fig. 3 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die gesamte Oberfläche von feinen Nanoröhren bedeckt ist und dass keinerlei unstrukturierte Bereiche vorhanden sind.

Vergleichsbeispiel 3 - Nanostrukturierung einer Ti-6Al-4V-Oberfläche mittels gepulster Laserstrahlung in reaktiver Atmosphäre

[0083] Ein Ti-6Al-4V-Werkstück mit gebeizter Oberfläche wurde einmal mit einem diodengepumpten Nd:YVO₄ (Neodym-gepumptem Yttrium-Orthovanadat)-Laser (Wellenlänge λ : 1064 nm) unter Sauerstoffatmosphäre (Druck ca. 1,5 bar) bei Umgebungstemperatur abgetastet.

[0084] Die übrigen Verfahrensparameter waren:

P_p (Impulsspitzenleistung der austretenden Laserstrahlung): 38 kW

P_m (mittlere Leistung der austretenden Laserstrahlung): 6 W

t (Impulslänge der Laserimpulse): 17 ns

f (Repetitionsrate der Laserimpulse) 10 kHz

v (Abtastgeschwindigkeit an der Werkstückoberfläche): 800 mm/s

d (Durchmesser des Laserstrahls am Werkstück): 80 μ m

α (Absorption der Laserstrahlung des bestrahlten Material): 15 %

T_v (Siedepunkt des Materials bei Normaldruck): 3560 K

c_p (Spezifische Wärmekapazität): 580 J/kgK

κ (Spezifische Wärmeleitfähigkeit) 22 W/mK

[0085] Daraus ergibt sich $\varepsilon = 1,2$, d.h. ε liegt im erfindungsgemäßen Bereich, der durch vorstehende Gleichung 1 gefordert wird.

[0086] Die erhaltene Oberfläche ist in Fig. 4 gezeigt. Man kann erkennen, dass die Oberfläche trotz teilweiser Oxidation durch die Sauerstoffatmosphäre, die mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS-Analyse) nachgewiesen wurde, zwar durchgehend eine knöllchenartige Nanostruktur, aber keine Nanoröhren aufweist.

Beispiel 2 - Nanostrukturierung einer Ti-6Al-4V-Oberfläche mittels gepulster Laserstrahlung in reaktiver Atmosphäre und anschließender Anodisation

[0087] Ein Ti-6Al-4V-Werkstück mit gebeizter Oberfläche wurde einmal mit einem diodengepumpten Nd:YVO₄ (Neodym-gepumptem Yttrium-Orthovanadat)-Laser (Wellenlänge λ : 1064 nm) unter Sauerstoffatmosphäre (Druck ca. 1,5 bar) bei Umgebungstemperatur abgetastet.

[0088] Die übrigen Verfahrensparameter waren ebenfalls wie im vorstehenden Vergleichsbeispiel 3 beschrieben.

[0089] Anschließend wurde das Werkstück, das eine wie vorstehend beschriebene nanostrukturierte Oberfläche aufwies, einer wie im vorstehenden Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Anodisation unterzogen.

[0090] Die erhaltene Oberfläche ist in Fig. 5 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die gesamte Oberfläche von feinen Nanoröhren bedeckt ist und dass keinerlei unstrukturierte Bereiche vorhanden sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Nanostrukturierung und Oxidation einer Oberfläche eines Werkstoffs, die ein anodisierbares Metall und/oder eine anodisierbare Metalllegierung, die beide zumindest teilweise mit einer Oxidschicht überzogen sein können, umfasst,

bei dem die Oberfläche des Metalls und/oder der Metalllegierung und/oder der Oxidschicht auf dem Metall oder/oder der Metalllegierung, die für eine Laserbestrahlung oder für eine Bestrahlung mit einem Teilchenstrahl zugänglich ist und auf der die Strukturen zu erzeugen sind, zunächst nanostrukturiert wird, wobei die Oberfläche zum Erzeugen von Nanostrukturen in Form von offenporigen, zerklüfteten und/oder fraktalartigen Nanostrukturen, in Form von offenporigen Berg- und Tal-Strukturen, offenporigen hinterschnittenen Strukturen oder blumenkohl- oder knollenartige Strukturen mit einem gepulsten Laserstrahl oder einem kontinuierlichen Teilchenstrahl, der aus einem Elektronen- oder Ionenstrahl oder einem Strahl von ungeladenen Partikeln oder einer Kombination derselben ausgewählt ist, vollständig ein- oder mehrmals auf solche Weise abgetastet wird, dass benachbarte Lichtflecke des Laserstrahls oder Abtastflecke des Teilchenstrahls lückenlos aneinander stoßen oder sich überlappen, wobei die folgenden Bedingungen eingehalten werden:

wenn mit einem Laserstrahl abgetastet wird und die Impulslänge der Laserimpulse t 0,1 ns bis 2000 ns ist,

$$\text{ein } \varepsilon\text{-Wert von } 0,07 \leq \varepsilon \leq 2300,$$

wobei

$$\varepsilon = \frac{P_P^2 \cdot \sqrt{P_m} \cdot f \cdot \alpha \cdot \sqrt{t} \cdot \sqrt{\kappa}}{d^2 \cdot \sqrt{v} \cdot \sqrt{T_v} \cdot \sqrt{c_P} \cdot \sqrt{\lambda}} \cdot 10^3 \quad (\text{Gleichung 1}),$$

oder,

wenn mit einem Laserstrahl bei einer Wellenlänge des Lasers λ von $100 \leq \lambda \leq 11000$ nm abgetastet wird und die Impulslänge der Laserimpulse $t < 0,1$ ns,

$$\text{ein } \varepsilon_1\text{-Wert von } 0,5 \leq \varepsilon_1 \leq 1650,$$

wobei

$$\varepsilon_1 = \frac{P_P \cdot \sqrt{P_m} \cdot f \cdot \alpha \cdot \sqrt{t} \cdot \sqrt{\kappa}}{d^2 \cdot \sqrt{v} \cdot \sqrt{T_v} \cdot \sqrt{c_P}} \cdot 10^3 \quad (\text{Gleichung 2}),$$

worin in Gleichung 1 und Gleichung 2:

P_P : Impulsspitzenleistung der austretenden Strahlung [kW];

t : Impulslänge der Impulse [ns];

f : Repetitionsrate der Strahlungsimpulse [kHz];

v : Abtastgeschwindigkeit an der Werkstückoberfläche [mm/s];

d : Durchmesser der energetischen Strahlung an der Materialoberfläche [μm];

α : Absorption der energetischen Strahlung des bestrahlten Materials [%] bei der eingestrahlten Wellenlänge bei Normalbedingungen;

oder,

wenn mit einem Teilchenstrahl abgetastet wird,

ε_2 -Wert von $0,5 \leq \varepsilon_2 \leq 1550$,

5 wobei

$$10 \quad \varepsilon_2 = \frac{P_m^2 \cdot \sqrt{\kappa} \cdot \alpha}{\sqrt{d^3} \cdot \sqrt{v} \cdot \sqrt{T_v} \cdot \sqrt{c_p}} \cdot 10^2 \quad (\text{Gleichung 3}),$$

15 worin in Gleichung 3:

v: Abtastgeschwindigkeit an der Werkstückoberfläche [mm/s];

d: Durchmesser der energetischen Strahlung an der Materialoberfläche [μm]; mit der Maßgabe, dass $d/v < 7000$ ns;

α : Absorption der energetischen Strahlung des bestrahlten Materials [%] bei Normalbedingungen;

20

und worin in Gleichung 1, Gleichung 2 und Gleichung 3:

P_m : Mittlere Leistung der austretenden Strahlung [W];

T_v : Verdampfungs- bzw. Zersetzungstemperatur des Materials [K] bei Normaldruck

25

c_p : Spezifische Wärmekapazität [J/kgK] bei Normalbedingungen

κ : Spezifische Wärmeleitfähigkeit [W/mK] bei Normalbedingungen und gemittelt über die verschiedenen Raumrichtungen,

wobei die Atmosphäre, in der das Verfahren stattfindet,

30

Vakuum oder ein gegenüber der Oberfläche unter den Verfahrensbedingungen inertes Gas oder Gasgemisch ist oder

ein gegenüber dem Metall und/oder der Metalllegierung und/oder der Oxidschicht auf dem Metall oder/oder der Metalllegierung der Oberfläche unter den Verfahrensbedingungen reaktives Gas oder Gasgemisch ist, durch welches das Metall und/oder die Metalllegierung und/oder die Oxidschicht auf dem Metall oder/oder der Metalllegierung bei oder nach dem Abtasten mit dem Laser- oder Teilchenstrahl gegenüber seiner bzw. ihrer Zusammensetzung vor dem Abtasten mit dem Laser- oder Teilchenstrahl chemisch modifiziert wird;

35

und die die Nanostrukturen aufweisende Oberfläche anschließend durch Eintauchen in eine Elektrolytlösung, die sowohl ein Oxidationsmittel als auch ein das Oxid wieder auflösendes Agens enthält, das gegebenenfalls identisch mit den Oxidationsmittel sein kann, Verbinden mit einer Kathode und Anlegen einer Spannung anodisiert wird.

40

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Metall oder die Metalllegierung aus Aluminium, Titan, Magnesium, Eisen, Cobalt, Zink, Niob, Zirconium, Hafnium, Tantal, Vanadium und/oder deren Legierungen und Stahl ausgewählt ist.

45

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der Druck, wenn die Atmosphäre Vakuum ist, im Bereich von 10^{-17} bar bis etwa 10^{-4} bar liegt oder, wenn die Atmosphäre ein gegenüber der Oberfläche unter den Verfahrensbedingungen inertes oder reaktives Gas oder Gasgemisch ist, im Bereich von etwa 10^{-6} bar bis etwa 1 bar bei der Verwendung von Teilchenstrahlung und bis 15 bar bei der Verwendung von Laserstrahlung liegt und die Temperatur außerhalb des Laser- oder Teilchenstrahls im Bereich von etwa -50°C bis etwa 350°C liegt.

50

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem etwa $0,07 \leq \varepsilon \leq$ etwa 2000, mehr bevorzugt etwa $0,07 \leq \varepsilon \leq$ etwa 1500,

55

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem in Gleichung 1 die Impulslänge der Laserimpulse t etwa 0,1 ns bis etwa 300 ns, mehr bevorzugt etwa 5 ns bis etwa 200 ns beträgt und/oder die Impulsspitzenleistung der austretenden Laserstrahlung P_p etwa 1 kW bis etwa 1800 kW beträgt und/oder die mittlere Leistung der austretenden Laserstrahlung P_m etwa 5 W bis etwa 28000 W beträgt und/oder die Repetitionsrate der Laserimpulse f etwa 10 kHz bis etwa 3000 kHz beträgt und/oder die Abtastgeschwindigkeit an der Werkstückoberfläche v etwa 30 mm/s

EP 2 922 986 B1

bis etwa 19000 mm/s beträgt und/oder der Durchmesser des Laserstrahls am Werkstück d etwa 20 μm bis etwa 4500 μm beträgt.

- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem etwa $0,07 \leq \varepsilon_1 \leq$ etwa 1500, mehr bevorzugt bei etwa $0,9 \leq \varepsilon_1 \leq$ etwa 1200.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 6, bei dem in Gleichung 2 die Impulslänge der Strahlung t etwa 0,005 ns bis etwa 0,01 ns, vorzugsweise etwa 0,008 ns bis etwa 0,01 ns beträgt und/oder die Impulsspitzenleistung der austretenden Strahlung P_p etwa 100 kW bis etwa 30.000 kW, vorzugsweise etwa 150 kW bis etwa 25000 kW beträgt und/oder die Repetitionsrate der Strahlung f vorzugsweise etwa 100 kHz bis etwa 80.000 kHz, mehr bevorzugt etwa 120 kHz bis etwa 20.000 kHz beträgt und/oder die mittlere Leistung der austretenden Teilchenstrahlung P_m etwa 1 W bis etwa 25000 W beträgt, bevorzugt etwa 20 W bis etwa 9500 W beträgt und/oder die Abtastgeschwindigkeit an der Werkstückoberfläche v etwa 30 mm/s bis etwa 60.000 mm/s, bevorzugt etwa 200 mm/s bis etwa 50.000 mm/s beträgt und/oder der Durchmesser des Laserstrahls am Werkstück d etwa 20 μm bis etwa 4500 μm , bevorzugt etwa 50 μm bis etwa 3500 μm beträgt.
- 15
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem etwa $0,7 \leq \varepsilon_2 \leq$ etwa 1400, mehr bevorzugt bei etwa $0,9 \leq \varepsilon_2 \leq$ etwa 1100.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 8, bei dem in Gleichung 3 die mittlere Leistung der austretenden Strahlung P_m etwa 1 W bis etwa 25.000 W, bevorzugt etwa 20 W bis etwa 9500 W beträgt und/oder die Abtastgeschwindigkeit an der Werkstückoberfläche v etwa 100 mm/s bis etwa 8.000.000 mm/s, bevorzugt etwa 200 mm/s bis etwa 7.000.000 mm/s beträgt und/oder der Durchmesser des Teilchenstrahls am Werkstück d etwa 20 μm bis etwa 4500 μm , bevorzugt etwa 50 μm bis etwa 3500 μm beträgt, mit der Maßgabe, dass das Verhältnis von Durchmesser des Teilchenstrahls am Werkstück zu Abtastgeschwindigkeit $d/v <$ etwa 7000 ns.
- 30 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem das Metall und/oder die Metalllegierung Titan und/oder eine Titanlegierung ist.
- 35 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem die Elektrolytlösung Fluoridionen enthält.
12. Verfahren nach Anspruche 11, bei dem die Elektrolytlösung 10 bis 1000 g/l Ammoniumsulfat und 0,1 bis 10 g/l Ammoniumfluorid enthält und frei von Flusssäure ist.
- 40 13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die Spannung 10 bis 60 Volt beträgt und das Anodisieren bei einer Temperatur von 20 bis 50°C über eine Zeitspanne von 4 Minuten bis 24 Stunden durchgeführt wird.
- 45 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, bei dem das Metall oder die Metalllegierung vollständig von Metall- oder Metalllegierungsoxid bedeckt ist, das auf seiner gesamten Oberfläche Oberflächenstrukturen im Nanometerbereich, im Fall von Titan oder einer Titanlegierung insbesondere Nanoröhren bevorzugt mit einem Durchmesser von 10 bis 300 nm, aufweist.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, bei dem die durch das Verfahren erhaltene Oberfläche mit einem weiteren Werkstoff verbunden wird, der insbesondere aus anorganischen Materialien, organischen Materialien, anorganisch-organischen Materialien, z.B. komplexen Verbindungen, Verbundwerkstoffen aus anorganischen Materialien und organischen Materialien und biologischen Materialien ausgewählt ist.

Claims

- 50 1. A method for nanostructuring and oxidizing a surface of a material that comprises an anodizable metal and/or an anodizable metal alloy, which can both be at least partially coated with an oxide layer, wherein first the surface of the metal and/or of the metal alloy and/or of the oxide layer on the metal and/or the metal alloy, which is accessible to laser irradiation or to irradiation using a particle beam and on which the structures are to be generated, is nanostructured, wherein for generating nanostructures in the form of open-pored, rimose and/or fractal-like nanostructures, in the form of open-pored mountain and valley structures, open-pored undercut structures or cauliflower- or nodule-like structures, the surface is completely scanned once or multiple times using a pulsed laser beam, or a continuous particle beam, which is selected from an electron beam or an ion beam or an uncharged
- 55

EP 2 922 986 B1

particle beam or a combination thereof, in such a way that neighboring light spots of the laser beam or scanning spots of the particle beam abut each other without gaps or overlap each other, wherein the following conditions are adhered to:

5 when scanning is carried out using a laser beam and the pulse duration of the laser pulses t is 0.1 ns to 2000 ns,

an ε -value of $0.07 \leq \varepsilon \leq 2300$,

10

wherein

$$15 \quad \varepsilon = \frac{P_P^2 \cdot \sqrt{P_m} \cdot f \cdot \alpha \cdot \sqrt{t} \cdot \sqrt{\kappa}}{d^2 \cdot \sqrt{v} \cdot \sqrt{T_V} \cdot \sqrt{c_P} \cdot \sqrt{\lambda}} \cdot 10^3 \quad (\text{Equation 1})$$

or,

20 when scanning is carried out using a laser beam at a wavelength of the laser λ of $100 \leq \lambda \leq 11,000$ nm, and the pulse duration of the laser pulses $t < 0.1$ ns,

an ε_1 -value of $0.5 \leq \varepsilon_1 \leq 1650$,

25

wherein

$$30 \quad \varepsilon_1 = \frac{P_P \cdot \sqrt{P_m} \cdot f \cdot \alpha \cdot \sqrt{t} \cdot \sqrt{\kappa}}{d^2 \cdot \sqrt{v} \cdot \sqrt{T_V} \cdot \sqrt{c_P}} \cdot 10^3 \quad (\text{Equation 2})$$

wherein in Equation 1 and Equation 2:

35 P_p : pulse peak power of the exiting radiation [kW];
t: pulse duration of the pulses [ns];
f: repetition rate of the radiation pulses [kHz];
v: scanning speed on the workpiece surface [mm/s];
d: diameter of the energetic radiation on the material surface [μ m];
40 α : absorption of the energetic radiation of the irradiated material [%] at the incident wavelength under normal conditions;

or,

45 when scanning is carried out using a particle beam,

an ε_2 -value of $0.5 \leq \varepsilon_2 \leq 1550$,

50

wherein

$$55 \quad \varepsilon_2 = \frac{P_m^2 \cdot \sqrt{\kappa} \cdot \alpha}{\sqrt{d^3} \cdot \sqrt{v} \cdot \sqrt{T_V} \cdot \sqrt{c_P}} \cdot 10^2 \quad (\text{Equation 3})$$

wherein in Equation 3:

EP 2 922 986 B1

v: scanning speed on the workpiece surface [mm/s];
d: diameter of the energetic radiation on the material surface [μm]; with the proviso that $d/v < 7000 \text{ ns}$;
 α : absorption of the energetic radiation of the radiated material [%] under normal conditions;

5 and wherein in Equation 1, Equation 2 and Equation 3:

P_m : average power of the exiting radiation [W];
 T_v : evaporation or decomposition temperature of the material [K] at normal pressure;
10 c_p : specific heat capacity [J/kgK] at normal conditions;
K: specific thermal conductivity [W/mK] at normal conditions and averaged across the different spatial directions;

wherein the atmosphere in which the method is carried out is
a vacuum or a gas or gas mixture that is inert with respect to the surface under the method conditions, or
15 a gas or gas mixture that is reactive with respect to the metal and/or the metal alloy and/or the oxide layer on the metal and/or the metal alloy of the surface under the method conditions, the gas or gas mixture chemically modifying the metal and/or the metal alloy and/or the oxide layer on the metal and/or the metal alloy during or after scanning using the laser beam or particle beam compared to the composition of the same prior to scanning using the laser beam or particle beam;
20 and the surface having nanostructures is subsequently anodized by immersion in an electrolyte solution, which contains both an oxidizing agent and an agent dissolving the oxide again, which may optionally be identical to the oxidizing agent, by connecting to a cathode, and by applying a voltage.

2. The method according to claim 1, wherein the metal or the metal alloy is selected from aluminum, titanium, magnesium, iron, cobalt, zinc, niobium, zirconium, hafnium, tantalum, vanadium and/or the alloys thereof, and steel.
3. The method according to claim 1 or 2, wherein, when the atmosphere is a vacuum, the pressure is in the range of 10^{-17} bar to approximately 10^{-4} bar, when the atmosphere is a gas or a gas mixture that is inert or reactive with respect to the surface under the conditions of the method the pressure is in the range of approximately 10^{-6} bar to approximately 1 bar when using particle radiation, and up to 15 bar when using laser radiation, and the temperature outside the laser beam or particle beam is in the range of approximately -50°C to approximately 350°C .
4. A method according to any one of claims 1 to 3, wherein approximately $0,07 \leq \varepsilon \leq$ approximately 2000, more preferably approximately $0,07 \leq \varepsilon \leq$ approximately 1500.
5. A method according to any one of claims 1 to 4, wherein in Equation 1 the pulse duration of the laser pulses t is approximately 0.1 ns to approximately 300 ns, more preferably approximately 5 ns to approximately 200 ns and/or the pulse peak power of the exiting laser radiation P_p is approximately 1 kW to approximately 1800 kW and/or the average power of the exiting laser beam P_m is approximately 5 W to approximately 28,000 W and/or the repetition rate of the laser pulses f is approximately 10 kHz to approximately 3000 kHz and/or the scanning speed on the workpiece surface v is approximately 30 mm/s to approximately 19,000 mm/s and/or the diameter of the laser beam on the workpiece d is approximately 20 μm to approximately 4500 μm .
6. A method according to any one of claims 1 to 3, wherein approximately $0,7 \leq \varepsilon_1 \leq$ approximately 1500, more preferably approximately $0,9 \leq \varepsilon_1 \leq$ approximately 1200.
7. A method according to any one of claims 1 to 3 and 6, wherein in Equation 2 the pulse duration of the radiation t is approximately 0.005 ns to approximately 0.01 ns, preferably approximately 0.008 ns to approximately 0.01 ns and/or the pulse peak power of the exiting radiation P_p is approximately 100 kW to approximately 30,000 kW, preferably approximately 150 kW to approximately 25,000 kW and/or the repetition rate of the radiation f is preferably approximately 100 kHz to approximately 80,000 kHz, more preferably approximately 120 kHz to approximately 20,000 kHz and/or the average power of the exiting particle radiation P_m is approximately 1 W to approximately 25,000 W, preferably approximately 20 W to approximately 9500 W and/or the scanning speed on the workpiece surface v is approximately 30 mm/s to approximately 60,000 mm/s, preferably approximately 200 mm/s to approximately 50,000 mm/s and/or the diameter of the laser beam on the workpiece d is approximately 20 μm to approximately 4500 μm , preferably approximately 50 μm to approximately 3500 μm .
8. A method according to any one of claims 1 to 3, wherein approximately $0,7 \leq \varepsilon_2 \leq$ approximately 1400, more preferably

approximately $0.9 \leq \varepsilon_2 \leq$ approximately 1100.

- 5 9. A method according to any one of claims 1 to 3 and 8, wherein in Equation 3 the average power of the exiting radiation P_m is approximately 1 W to approximately 25,000 W, preferably approximately 20 W to approximately 9500 W and/or the scanning speed on the workpiece surface v is approximately 100 mm/s to approximately 8,000,000 mm/s, preferably approximately 200 mm/s to approximately 7,000,000 mm/s and/or the diameter of the particle beam on the workpiece d is approximately 20 μm to approximately 4500 μm , preferably approximately 50 μm to approximately 3500 μm , with the proviso that the ratio of the diameter of the particle beam on the workpiece to the scanning speed $d/v <$ approximately 7000 ns.
- 10 10. A method according to any one of claims 1 to 9, wherein the metal and/or the metal alloy is titanium and/or a titanium alloy.
- 15 11. A method according to any one of claims 1 to 10, wherein the electrolyte solution contains fluoride ions.
12. The method according to claim 11, wherein the electrolyte solution contains 10 to 1000 g/l ammonium sulfate and 0.1 to 10 g/l ammonium fluoride and is free of hydrofluoric acid.
- 20 13. The method according to claim 12, wherein the voltage is 10 to 60 volts, and the anodizing is carried out at a temperature of 20 to 50 °C over a time period of 4 minutes to 24 hours.
- 25 14. A method according to any one of claims 1 to 13, wherein the metal or the metal alloy is completely covered by metal oxide or metal alloy oxide, which on the entire surface thereof has surface structures in the nanometer range, and in the case of titanium or a titanium alloy in particular has nanotubes preferably having a diameter of 10 to 300 nm.
- 30 15. A method according to any one of claims 1 to 14, wherein the surface obtained by the method is joined to a further material, which is selected in particular from inorganic materials, organic materials, inorganic-organic materials, such as complex compounds, composite materials made of inorganic materials and organic materials, and biological materials.

Revendications

- 35 1. Procédé pour la nanostructuration et l'oxydation d'une surface d'un matériau qui inclut un métal susceptible d'être anodisé et/ou un alliage de métaux susceptible d'être anodisé, qui peuvent être tous les deux au moins partiellement recouverts d'une couche d'oxyde,
- 40 dans lequel la surface du métal et/ou de l'alliage de métaux et/ou la couche d'oxyde sur le métal et/ou sur l'alliage de métaux, qui est accessible pour un rayonnement laser et/ou une irradiation avec un faisceau de particules et sur laquelle il s'agit d'engendrer les structures, est tout d'abord nanostructurée, de sorte que pour engendrer des nanostructures sous la forme de nanostructures à pores ouverts, découpées et/ou semblables à des motifs fractals, sous la forme de structures à sommets-et-vallées à pores ouverts, de structures en contre-dépouille à pores ouverts, ou de structures en forme de chou-fleur ou en forme de tubercules, la surface est entièrement balayée une ou plusieurs fois avec un faisceau laser pulsé ou un faisceau de particules continu, sélectionné parmi un faisceau d'électrons ou d'un faisceau d'ions ou encore un faisceau de particules non chargées ou une combinaison de ceux-ci, de telle façon que des taches lumineuses voisines du faisceau laser ou des taches de balayage du faisceau de particules se rejoignent sans lacune ou se chevauchent, et dans lequel on respecte les conditions suivantes :

lorsque l'on balaye au moyen d'un faisceau laser et que la longueur des impulsions du faisceau laser t est de 0,1 ns à 2000 ns,

50 une valeur ε est de $0,07 \leq \varepsilon \leq 2300$,

dans lequel

55
$$\varepsilon = \frac{P_P^2 \cdot \sqrt{P_m} \cdot f \cdot \alpha \cdot \sqrt{t} \cdot \sqrt{K}}{d^2 \cdot \sqrt{v} \cdot \sqrt{T_V} \cdot \sqrt{C_P} \cdot \sqrt{\lambda}} \cdot 10^3 \quad (\text{équation 1}),$$

EP 2 922 986 B1

lorsque l'on balaye au moyen d'un faisceau laser avec une longueur d'onde du laser λ $200 \leq \lambda \leq 11\ 000$ nm et que la longueur des impulsions du faisceau laser $t < 0,1$ ns une valeur ε_1 est de $0,5 \leq \varepsilon_1 \leq 1650$, dans lequel

$$\varepsilon_1 = \frac{P_p \cdot \sqrt{P_m} \cdot f \cdot \alpha \cdot \sqrt{t} \cdot \sqrt{K}}{d^2 \cdot \sqrt{v} \cdot \sqrt{T_v} \cdot \sqrt{C_p}} \cdot 10^3 \quad (\text{équation 2}),$$

dans lequel, dans l'équation 1 et l'équation 2 :

P_p : puissance de pointe des impulsions du rayon sortant [kW] ;

t : longueur des impulsions [ns] ;

f : fréquence de répétition des impulsions du rayonnement [kHz] ;

v : vitesse de balayage au niveau de la surface de la pièce à oeuvrer [mm/s] ;

d : diamètre du rayonnement énergétique au niveau de la surface du matériau [μm] ;

α : absorption du rayonnement énergétique du matériau irradié [%] à la longueur d'onde appliquée sous des conditions normales ;

ou

lorsque l'on balaye avec un faisceau de particules

une valeur ε_2 est de $0,5 \leq \varepsilon_2 \leq 1550$,

dans lequel

$$\varepsilon_2 = \frac{P_m^2 \cdot \sqrt{K} \cdot \alpha}{\sqrt{d^3} \cdot \sqrt{v} \cdot \sqrt{T_v} \cdot \sqrt{C_p}} \cdot 10^2 \quad (\text{équation 3}),$$

dans lequel, dans l'équation 3 :

v : vitesse de balayage au niveau de la surface de la pièce à oeuvrer [mm/s] ;

d : diamètre du rayonnement énergétique au niveau de la surface du matériau [μm] ; avec pour condition que $d/v < 7000$ ns ;

α : absorption du rayonnement énergétique du matériau irradié [%] sous des conditions normales ;

et dans l'équation 1, l'équation 2 et l'équation 3 :

P_m : puissance moyenne du rayon sortant [W] ;

T_v : température de vaporisation ou de décomposition du matériau [K] à pression normale ;

C_p : capacité thermique spécifique [J/kgK] sous des conditions normales ;

K : conductivité thermique spécifique [W/mK] sous des conditions normales et moyennée sur les différentes directions dans l'espace,

dans lequel l'atmosphère dans laquelle a lieu la procédure,

est du vide ou un gaz inerte ou un mélange gazeux inerte par rapport à la surface sous les conditions de procédure, ou

un gaz ou un mélange gazeux réactif vis-à-vis du métal et/ou de l'alliage de métaux et/ou de la couche d'oxyde sur le métal et/ou sur l'alliage de métaux de la surface sous les conditions de la procédure, au moyen duquel le métal et/ou l'alliage de métaux et/ou la couche d'oxyde sur le métal et/ou sur l'alliage de métaux est modifié, lors du balayage ou après le balayage avec le faisceau laser ou le faisceau de particules, par rapport à sa composition avant le balayage avec le faisceau laser ou le faisceau de particules ;

et la surface présentant les nanostructures et ensuite anodisée par plongée dans une solution d'électrolyte, qui contient à la fois un agent d'oxydation et un agent qui dissout à nouveau l'oxyde, et qui peut le cas échéant être identique avec l'agent d'oxydation, par liaison avec une cathode et par application d'une tension.

EP 2 922 986 B1

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le métal ou l'alliage de métaux est sélectionné à partir de aluminium, titane, magnésium, fer, cobalt, zinc, niobium, zirconium, hafnium, tantale, vanadium et/ou leurs alliages et acier.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la pression, lorsque l'atmosphère est du vide, et dans la plage de 10^{-17} à environ 10^{-4} ou lorsque l'atmosphère est un gaz ou un mélange gazeux inerte ou réactif par rapport à la surface sous les conditions de la procédure, dans la plage d'environ 10^{-6} à environ 1 bar lors de l'utilisation d'un rayonnement de particules et de 15 bars lors de l'utilisation d'un rayonnement laser et la température à l'extérieur du rayonnement laser ou du rayonnement de particules est dans la plage d'environ 50° C à environ 350° C.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel environ $0,07 \leq \varepsilon \leq$ environ 2000 et de manière plus préférée environ $0,07 \leq \varepsilon \leq$ environ 1500.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel dans l'équation 1 la longueur des impulsions laser est d'environ 0,1 ns à environ 300 ns, de façon plus préférée environ 5 ns à environ 200 ns, et/ou la puissance de pointe des impulsions du rayonnement laser sortant P_p est d'environ 1 kW à environ 1800 kW et/ou la puissance moyenne du rayonnement laser sortant P_m est environ 5W à environ 28 000 W, et/ou la fréquence de répétition des impulsions laser f est d'environ 10 kHz à environ 3000 kHz, et/ou la vitesse de balayage au niveau de la surface de la pièce à oeuvrer v est d'environ 30 mm/s à environ 19 000 mm/s, et/ou le diamètre du rayonnement laser au niveau de la pièce à oeuvrer d est d'environ 20 μ m à environ 4500 μ m.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel environ $0,7 \leq \varepsilon_1 \leq$ environ 1500, et de façon plus préférée environ $0,9 \leq \varepsilon_1 \leq$ environ 1200.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 et 6, dans lequel dans l'équation 2 la longueur des impulsions du rayonnement t est environ 0,005 ns à environ 0,0 1ns, de préférence d'environ 0,008 ns à environ 0,01 ns et/ou la puissance de pointe des impulsions du rayonnement sortant P_p est d'environ 100 kW à environ 30 000 kW, de préférence environ 150 kW à environ 25 000 kW, et/ou la fréquence de répétition du rayonnement f est de préférence d'environ 100 kHz à environ 80 000 kHz, de façon plus préférée environ 120 kHz à environ 20 000 kHz, et/ou la puissance moyenne du rayonnement de particules sortant P_m est d'environ 1 W à environ 25 000 W, de préférence environ 20 W à environ 9500 W et/ou la vitesse de balayage au niveau de la surface de la pièce à oeuvrer v est d'environ 30 mm/s à environ 60 000 mm/s, de préférence d'environ 200 mm/s à environ 50 000 mm/s et/ou le diamètre du rayonnement laser au niveau de la pièce à oeuvrer d est environ 20 μ m à environ 4500 μ m, de préférence environ 50 μ m à environ 3500 μ m.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel environ $0,7 \leq e_2 \leq$ environ 1400, et de manière plus préférée environ $0,9 \leq e_2 \leq$ environ 1100.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 et 8, dans lequel dans l'équation 3 la puissance moyenne du rayonnement sortant P_m est environ 1 W à environ 25 000 W, de préférence environ 20 W à environ 9500 W, et/ou la vitesse de balayage au niveau de la surface de la pièce à oeuvrer v est d'environ 100 mm/s à environ 8 millions mm/s, de préférence d'environ 200 mm/s à environ 7 millions mm/s, et/ou le diamètre du rayonnement de particules au niveau de la pièce à oeuvrer d est d'environ 20 μ m à environ 4500 μ m, de préférence d'environ 50 μ m à environ 3500 μ m, avec pour condition que le rapport du diamètre du faisceau de particules au niveau de la pièce à oeuvrer sur la vitesse de balayage $d/v <$ environ 7000 ns.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel le métal et/ou l'alliage de métaux est du titane et/ou un alliage de titane.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel la solution d'électrolyte contient des ions fluorure.
12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel la solution d'électrolyte contient 10 à 1000 g/l de sulfate d'ammonium et 0,1 à 10 g/l de fluorure d'ammonium et est exempte d'acide fluorhydrique.
13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel la tension est de 10 à 60 V, et l'anodisation est effectuée à une température de 20 à 50° C sur une durée de quatre minutes à 24 heures.

EP 2 922 986 B1

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, dans lequel le métal ou l'alliage de métaux est entièrement recouvert d'oxyde de métal ou d'oxyde d'alliage de métaux, qui présente sur la totalité de sa surface des structures de surface dans la plage des nanomètres, et dans le cas du titane ou d'un alliage de titane en particulier des nanotubes avec de préférence un diamètre de 10 à 300 nm.

5

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, dans lequel la surface obtenue avec le procédé est reliée à un autre matériau, qui est sélectionné en particulier à partir de matériaux inorganiques, de matériaux organiques, de matériaux inorganiques-organiques, par exemple des composés complexes, des matériaux composites formés de matériaux inorganiques et de matériaux organiques, et les matériaux biologiques.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1

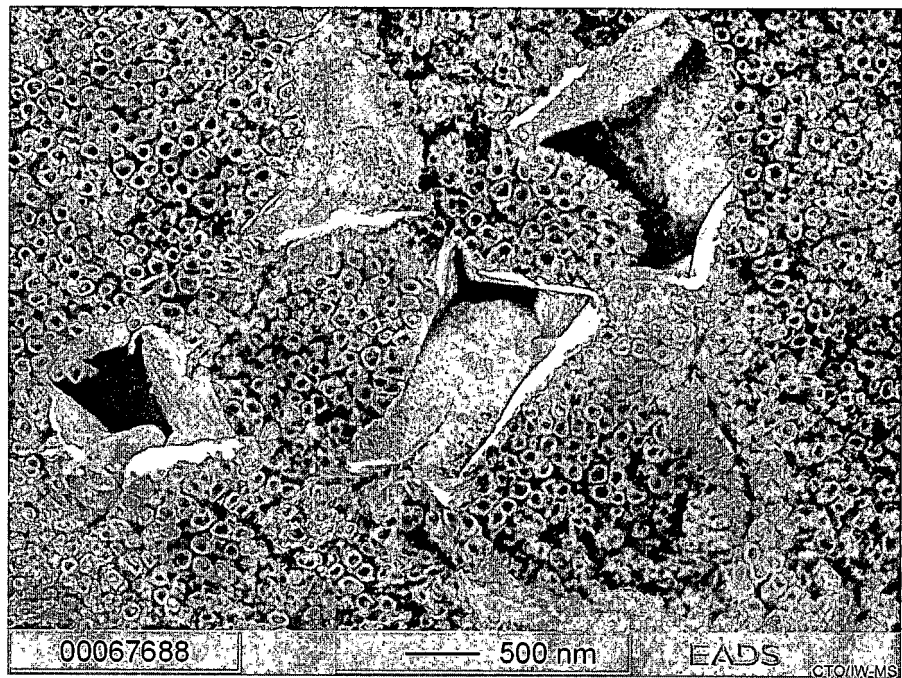


Fig. 2

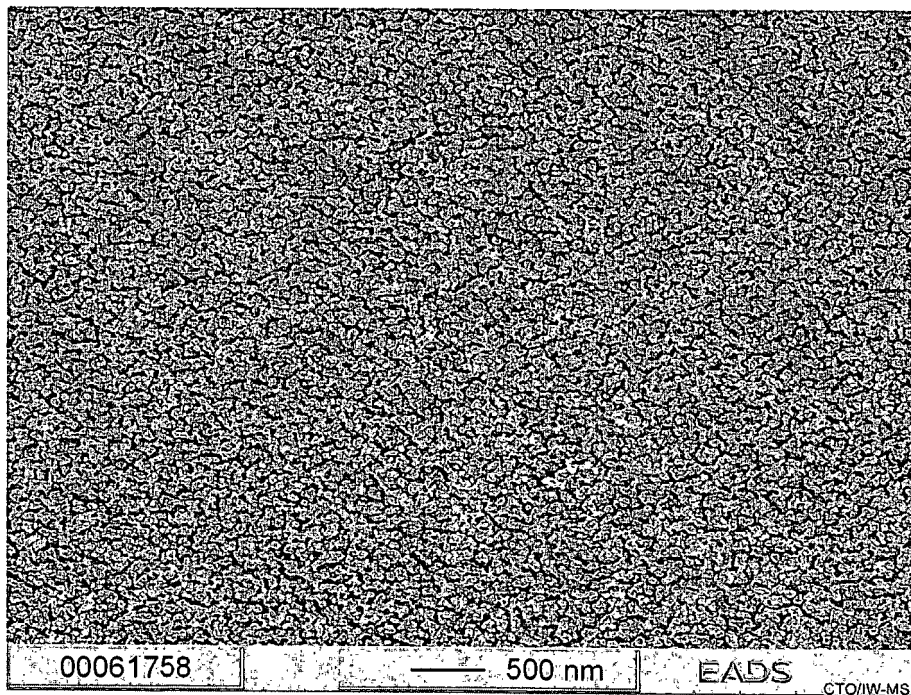


Fig. 3

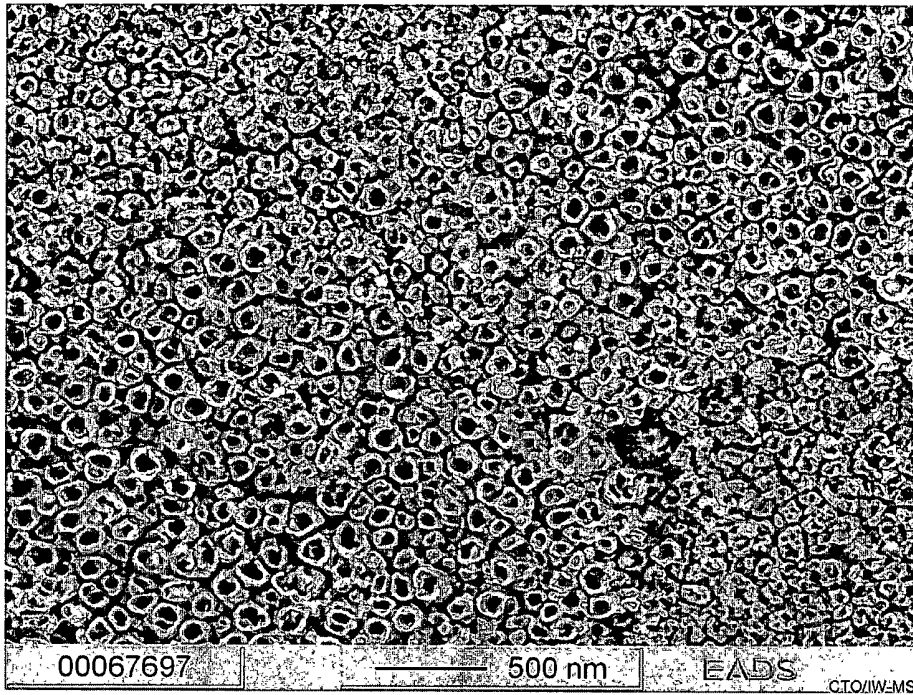


Fig. 4

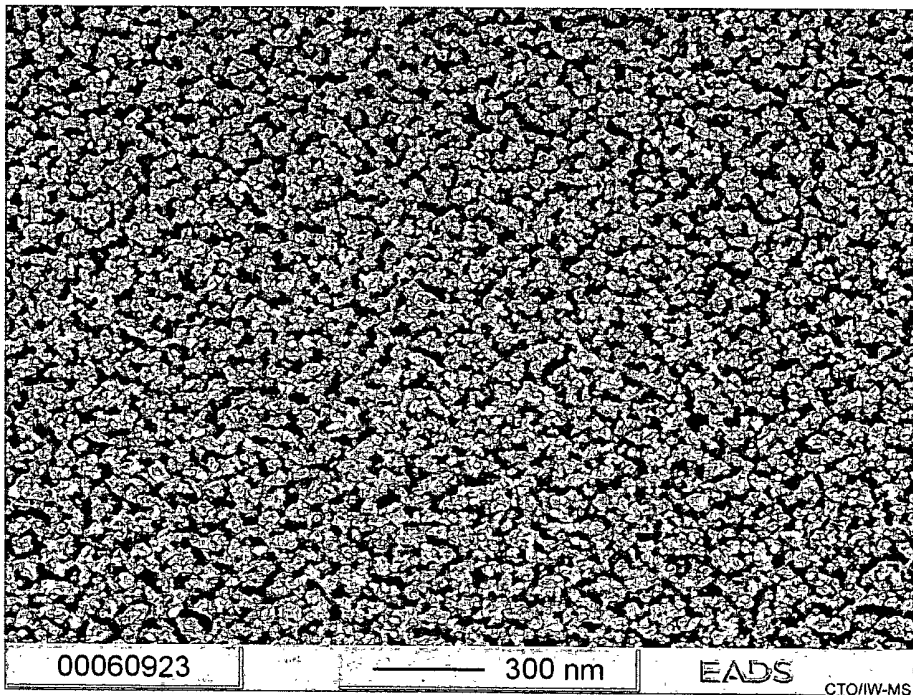
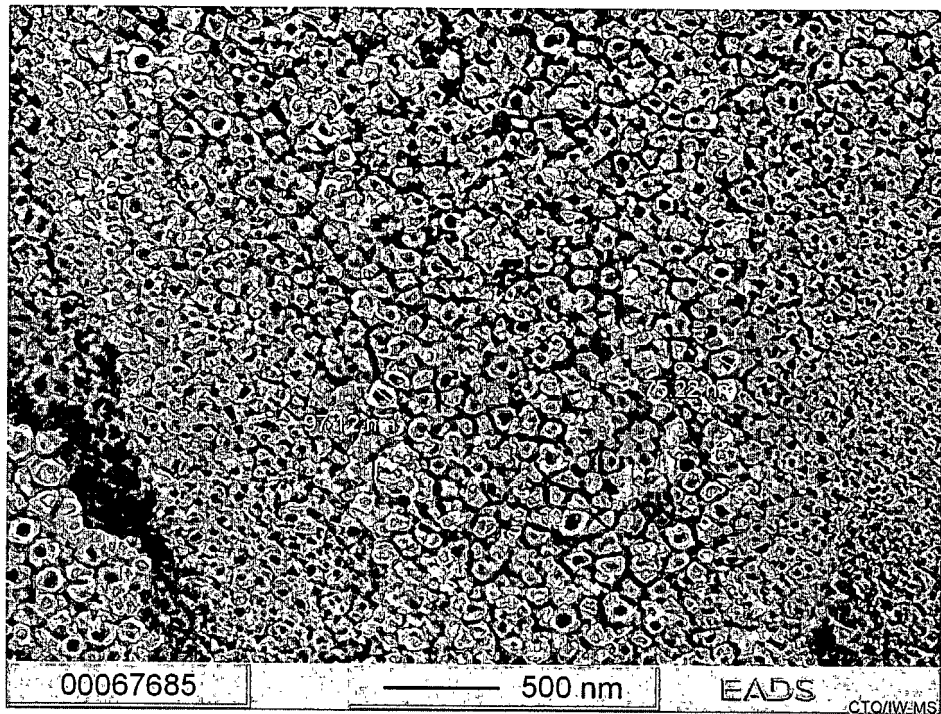


Fig. 5



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 2008011175 A1 [0006]
- US 20010010973 A1 [0007]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **DAOAI WANG et al.** Engineering a Titanium Surface with Controllable Oleophobicity and Switchable Oil Adhesion. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, 03. Juni 2010, vol. 114 (21), ISSN 1932-7447, 9938-9944 [0004]
- Influence of different fluoride containing electrolytes on the formation of self-organized titania nanotubes by Ti anodization. **MACAK J M et al.** *JOURNAL OF ELECTROCERAMICS*. KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, 01. Februar 2006, vol. 16 [0005]