



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
14.06.2023 Patentblatt 2023/24

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C25D 11/00 ^(2006.01) **C25D 11/02** ^(2006.01)
C25D 11/08 ^(2006.01) **C25D 11/10** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **21213523.0**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
**C25D 11/08; C25D 11/005; C25D 11/022;
C25D 11/10**

(22) Anmeldetag: **09.12.2021**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

- **Andersohn, Georg**
50171 Kerpen (DE)
- **Dukwen, Julia**
50171 Kerpen (DE)
- **Cours, Frédéric**
57380 Faulquemont (FR)

(71) Anmelder: **Aalberts Surface Technologies GmbH**
50171 Kerpen (DE)

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

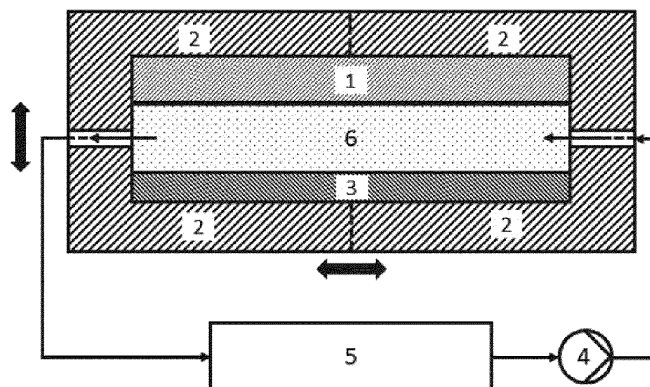
(72) Erfinder:
• **Egli, André**
6010 Kriens (CH)

(54) **VERFAHREN UND ZUSAMMENSETZUNG ZUR SELEKTIVEN ANODISATION**

(57) Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur selektiven Anodisation umfassend die Stoffe Amidoschwefelsäure, Magnesiumsulfat und konzentrierte

Schwefelsäure als Basiselektrolyt und zusätzlich Natriumstannat und/oder Molybdänoxid.

Fig. 1



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1 sowie ein Verfahren zur selektiven Anodisation gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 7.

[0002] Bei dem Prozess der selektiven Anodisation handelt es sich um ein elektrochemisches Verfahren zur Oberflächenbeschichtung. Die Anodisation erfolgt - wie in Figur 1 schematisch dargestellt - in speziellen für das jeweilige Bauteil angepassten Werkzeugen (2). Dieses Werkzeug inklusive Bauteiloberfläche (1) und entsprechend angeschlossener Peripherie stellt die eigentliche Beschichtungszelle (6) dar. Das Werkzeug übernimmt dabei zugleich die Funktion der Kathode (3) und der Abdichtung, d. h., nicht zu anodisierende Oberflächenbereiche werden abgedichtet bzw. maskiert und der Zutritt des Elektrolyten somit verhindert. Als Folge findet in diesen Bereichen keine Schichtbildung statt, sondern es wird nur der umspülte Bereich selektiv anodisiert. Auf die Darstellung von Dichtelementen wird zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet. Je nach Bauteilgeometrie der zu anodisierenden Oberfläche sowie aus Funktionsgründen und Handhabbarkeit kann das Werkzeug aus mehreren Teilstücken bestehen, die zur Abdichtung und Herstellung der geschlossenen Beschichtungszelle über die mittels Doppelpfeilen beispielhaft angedeuteten Verfahrenwege in Position gebracht werden. Über das Werkzeug erfolgen zugleich der Elektrolyttransport (Zufuhr und Abfuhr) sowie die Einleitung des für die Anodisation benötigten Stroms mittels geeigneter Stromquelle (Anschluss über Anode bzw. Kathode). Der Elektrolytdurchfluss wird aus dem Elektrolyttank (5) über eine Pumpe (4) erzeugt und für die Dauer der Anodisation aufrechterhalten. In Abhängigkeit der Beschichtungsanforderungen wird der Elektrolyt zusätzlich beheizt oder gekühlt.

[0003] Diese selektive Anodisation ist bekannt. So beschreibt z. B. die DE 101 40 934 A1 eine analoge Vorrichtung und ein Verfahren zur galvanischen Oberflächenbehandlung von Werkstücken mit einer geschlossenen Prozesskammer zur Aufnahme eines Werkstückes, die mindestens eine Zuführöffnung für die Zufuhr von Prozessflüssigkeit in die Prozesskammer und mindestens eine Abführöffnung für die Abfuhr von Prozessflüssigkeit aufweist, wobei mindestens eine mit einer Stromquelle verbindbare Elektrode vorgesehen ist und das Werkstück als Gegenelektrode mit einer Stromquelle entgegengesetzter Polarität verbindbar ist, und mit Mitteln zum Erzeugen einer Strömung der Prozessflüssigkeit durch die Prozesskammer entlang einer zu behandelnden Behandlungsoberfläche des Werkstückes, wobei eine Mehrzahl von Zuführöffnungen und eine Mehrzahl von Abführöffnungen von der Behandlungsoberfläche beabstandet angeordnet ist und jeweils eine Abführöffnung und eine Zuführöffnung zueinander benachbart angeordnet sind. Die FR 2 574 095 A1 beschreibt ebenfalls bereits ein solches System und Verfahren.

[0004] Der Einsatz des hier beschriebenen Verfahrens bietet Vorteile gegenüber der konventionellen Anodisation in Tauchbädern:

- Hohe Nachhaltigkeit durch partiell gezielte Funktionalisierung;
- Geringer Materialeinsatz (wie z. B. Anlagentechnik, Gestelle, Chemie);
- Kurze Beschichtungsdauer;
- Niedrige Schichtrauheit;
- Keine Vorbehandlung und Nachbehandlung;
- Geschlossenes Kreislaufsystem;
- Bauteilbezogene Prozessüberwachung;

[0005] Allerdings verwenden bisherige Systeme zum Erzielen guter Beschichtungsergebnisse oftmals Chromsäure bzw. Chromtrioxid-haltige Elektrolyte (Zusammensetzungen).

[0006] So beschreibt z. B. die EP 1 219 464 A1 in Abs. [0264] die Verwendung von Chromsäure.

[0007] Der Einsatz von Chromtrioxid-haltigen Zusammensetzungen ist aufgrund der Gesundheitsrisiken jedoch nicht mehr erwünscht und dessen Verwendung im Rahmen der Regularien der Europäischen Chemikalienverordnung nur nach Genehmigung eines entsprechenden Zulassungsantrags, der die sichere Handhabung und die Alternativlosigkeit dieser Verwendung begründet, möglich.

[0008] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Zusammensetzung zur selektiven Anodisation bereitzustellen, welche Eigenschaften der auf dem Substrat erzeugten Schicht ermöglicht, die gleich oder besser sind als solche, die mit einer Chromtrioxid-haltigen Zusammensetzung erreicht werden können. Zudem liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein entsprechendes Verfahren zur selektiven Anodisation unter Verwendung einer solchen Zusammensetzung bereitzustellen. Insbesondere sollen die Schichten möglichst glatt sein, d. h. eine geringe Rauheit aufweisen, trotz Verzicht auf Chromtrioxid unter Beibehaltung von kurzen Beschichtungszeiten.

[0009] Diese Aufgabe wird durch eine Zusammensetzung mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie ein Verfahren zur selektiven Anodisation mit den Merkmalen des Anspruchs 7 gelöst. In den abhängigen Ansprüchen 2 bis 6 und 8 bis 12 sind vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung angegeben.

[0010] Erfindungsgemäß wird eine verbesserte Zusammensetzung zur selektiven Anodisation geschaffen, die trotz Verzicht auf Chromtrioxid (hart)-anodische Schichten erzeugt, die eine geringe Rauheit aufweisen unter Beibehaltung von kurzen Beschichtungszeiten.

[0011] Im speziellen beinhaltet die vorliegende Erfindung einen Elektrolyten, der zur erwähnten selektiven Hochgeschwindigkeits-Anodisation Verwendung findet. Besondere Herausforderung bestand in der Substitution von Chromtrioxid. Hierbei musste beachtet werden, dass eine (hart-)anodische Schicht ($> 5 \mu\text{m}$, $> 250 \text{ HV } 0,01$), bei möglichst geringer Aufrauung und kürzester Beschichtungszeit kombiniert wurde. Um dies zu erreichen, wurde ein Basiselektrolyt entwickelt, welcher sich bereits bei verhältnismäßig niedrigen Spannungen durch ein schnelles Schichtwachstum auszeichnet. Von den Erfindern wird angenommen, dass die Gründe dafür einerseits die Abhängigkeit von Aufrauung und Porengröße in Bezug zur angelegten Spannung sowie Elektrolyttemperatur und andererseits die direkte Korrelation der Aufrauung in Bezug zur Beschichtungszeit sind. Zusammengefasst heißt dies, je kürzer die Beschichtungszeit ist, desto glatter ist die resultierende Schicht (bei gleicher Schichtdicke). Je nach Elektrolytzusammensetzung und -leitfähigkeit ergeben sich zudem Vorteile bei höheren Spannungen in Verbindung mit niedrigeren Elektrolyttemperaturen, wobei mit niedrigeren Temperaturen im direkten Vergleich wiederum auch höhere Beschichtungszeiten resultieren.

[0012] Der im Rahmen der Erfindung verwendete Basiselektrolyt besteht aus Schwefelsäure, Magnesiumsulfat und Amidosulfonsäure, womit in kurzer Zeit ausreichende Schichtdicken erhalten wurden, welche ansprechende, jedoch nicht immer ausreichende Rauigkeitswerte aufwiesen.

[0013] Der Basiselektrolyt enthält vorzugsweise konzentrierte Schwefelsäure in einem Bereich von 5 bis 150 g/L, Magnesiumsulfat-Hydrat von 5 bis 200 g/L und Amidosulfonsäure von 5 bis 200 g/L.

[0014] Die Erfinder haben festgestellt, dass außer der Beschichtungszeit und der angelegten Spannung (der resultierenden Stromdichte) auch die Löslichkeit von trivalentem Aluminium im Anodisationsmedium eine entscheidende Rolle für die resultierende Rauigkeit spielt. Durch den direkten Transfer von Al^{3+} in die Lösung wird die anodische Stromausbeute bezüglich der Aluminiumoxid-Bildung erniedrigt, wodurch die Beschichtungszeit verlängert wird, mit entsprechend negativen Auswirkungen auf die Rauheit. Hinzu kommt, dass die Rücklösung von bereits gebildetem Aluminiumoxid, welche natürlich bei Verwendung eines Mediums, das Al^{3+} gut löst, begünstigt ist, die Poren in der Schicht vergrößert, was mit einer entsprechenden Aufrauung der Schicht verbunden ist. Eine Möglichkeit, die Löslichkeit von Al(III) zu reduzieren, besteht darin, dieses beim versuchten Austritt aus dem Substrat abzufangen und stattdessen dazu zu zwingen, in die Schicht eingebaut zu werden. Die Erfinder nehmen an, dass dies mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit genau die Funktionsweise von Chromsäure ist, da die bei aus Chromsäure-Elektrolyten hergestellten Eloxal-Schichten Chrom enthalten, von welchem wiederum angenommen wird, dass es als Aluminium-Chromat in die Schicht eingebaut wird. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die Chromsäure aus dem Substrat austretende Al(III) -Spezies abfängt und letztere in der Form eines Hetero-Polyoxometallats am Schichtaufbau beteiligt. Da Chromsäure selbst eine Tendenz hat, Oligomere zu bilden, wurden als mögliche Chrom-Ersatzstoffe Verbindungen ausgewählt, die eine der Chromsäure verwandte Reaktivität zeigen. Alternativen sind nach Annahme der Erfinder dementsprechend Metalloxide, welche vorzugsweise hohe (aber nicht zu hohe und damit die Bildung von Polyoxometallaten verhindernde) Kernladungen aufweisen, also frühe und mittlere Übergangsmetalloxide (bevorzugt Gruppe 5 und 6), aber auch Hauptgruppenmetall- und Halbmetalloxide in ihren hohen Oxidationsstufen.

[0015] Im Speziellen handelt es sich einmal um die Oxide der hohen Oxidationsstufen von Metallen, welche in unmittelbarer Nachbarschaft von Chrom stehen, also Vanadium(V)-oxid und dessen davon abstammenden Vanadate und Polyvanadate. Ferner die schwereren Kongenere der Gruppen 5 und 6, zum Beispiel Molybdän(VI)-oxid, Molybdate und Polymolybdate, Niob(V)-oxid und Tantal(V)-oxid und deren Abkömmlinge, Wolfram(VI)-oxid, Wolframate und Polywolframate.

[0016] Ähnlich wie bei den Übergangsmetallen spielt auch bei den Hauptgruppenmetallen die Kernladung eine entscheidende Rolle bei der Bildung von Polyoxometallaten. Dementsprechend empfehlen sich nach Annahme der Erfinder die Oxide von Elementen wie Gallium, Germanium, Indium, Zinn, Blei und Wismut für eine mögliche Verwendung in sauren Anodisier-Elektrolyten, wobei Blei aus naheliegenden Gründen nicht in Betracht gezogen wurde.

[0017] Es hat sich nun gezeigt, dass diese Stoffklassen tatsächlich einen sehr vorteilhaften Einfluss auf die Rauheit der (hart-)anodischen Schicht haben, ohne dass dabei die Schichthärte und das Schichtdickenwachstum (Beschichtungsdauer) negativ beeinflusst werden.

[0018] Insbesondere hat sich herausgestellt, dass Molybdänoxide und Stannate besonders gut geeignet sind.

[0019] Im konkreten Fall zeigen sowohl MoO_3 (mit und ohne Kristallwasser), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, als auch $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (korrekterweise $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$) eine ausgeprägte Reduzierung der Oberflächenrauheit bei gleicher Eloxal-Schichtdicke und -härte sowie vergleichbarer Beschichtungszeit.

[0020] Da Natriumstannat ($\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$) in nicht-alkalischer, wässriger Lösung eine ausgeprägte Tendenz hat, als β -Zinnsäure (hydratisiertes Zinn(IV)-oxid) auszufallen, wurde das Stannat vorgängig in einer Dicarbonsäure-Lösung, wie Oxalsäure, Malonsäure oder Bernsteinsäure, ohne Isolierung des Reaktionsprodukts in das entsprechende Carboxylat umgewandelt.

[0021] Jede der oben erwähnten Verbindungen führte für sich alleine zu der beschriebenen Reduzierung der Rauheit, allerdings zeigte sich, dass die Effekte von Molybdän(IV)-oxid und Natriumstannat sich aufaddieren, sodass insbesondere die entsprechende Kombination Resultate liefert, welche den Chromsäure-haltigen Verfahren ebenbürtig ist.

[0022] Zum Basiselektrolyt kommen 0,1 bis 100 g/L Natriumstannat, vorzugsweise vorgelöst in 5 bis 100 g/L Dicar-

bonsäure, und/oder 0,1 bis 100 g/L Molybdän(VI)-oxid hinzu, wobei zu beachten ist, dass sich höhere Konzentrationen des Letzteren unter Umständen erst während des Anodisierens vollständig lösen.

[0023] Der erwähnte Basiselektrolyt und die genannten chemischen Verbindungen wurden unter den Bedingungen der Hochgeschwindigkeitsanodisation betrieben.

[0024] Erfindungsgemäß liegt die Stromdichte im Bereich von 10 A/dm² bis 500 A/dm², die Temperatur zwischen -5 °C und 55 °C, der Durchfluss im Bereich zwischen 0,1 m³/h und 15 m³/h. Die Beschichtungsdauer liegt zwischen 5 und 60 s. Die angelegte Spannung beträgt zwischen 10 V und 120 V, wobei diese als Gleichspannung oder gepulste Spannung (unipolar) vorliegen kann.

[0025] Mit dem genannten Verfahren und der erwähnten Elektrolytzusammensetzung ist es auf diese Weise möglich, Schichten durch Anodisation zu erzeugen, speziell Aluminiumlegierungen und auch Aluminiumgusslegierungen mit hohen Siliziumgehalten.

[0026] Die erzeugten verschleiß- und korrosionsschützenden Schichten weisen dabei eine nur geringfügig höhere Rauheit verglichen zur nicht anodisierten Oberfläche auf.

[0027] Je nach Legierung und Oberflächenzustand vor Anodisation kann mit dem beschriebenen Verfahren (auch bei hohen Siliziumgehalten von z. B. 12 Gew.-%) beispielsweise eine Rauheit Ra < 0,8 erreicht werden.

[0028] Die erreichte Rauheit der mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung erzeugten Schichten liegt in Abhängigkeit der Ausgangsrauheit vor Anodisation und je nach zu anodisierender Aluminiumlegierung vorzugsweise im Bereich Ra < 0,8, besonders bevorzugt < 0,6, ganz besonders bevorzugt < 0,4.

[0029] Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur selektiven Anodisation von Aluminiumoberflächen. Im Speziellen wird ein Verfahren beschrieben, das frei von Chromtrioxid (Chrom(VI)-oxid) ist, ohne dabei Vorteile des konventionellen Chrom(VI)-Oxid-haltigen Verfahrens einzubüßen.

[0030] Die Vorteile der Erfindung umfassen zusammengefasst die uneingeschränkte Möglichkeit der selektiven Anodisation in einer Beschichtungszelle mit kurzer Beschichtungsdauer (< 60 s) sowie den geforderten Schichteigenschaften wie Schichtdicke (> 5 µm), Härte (> 250 HV_{0,01}) und Rauheit Ra < 0,8.

[0031] Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

[0032] Die nachfolgenden Beispiele zur Hochgeschwindigkeits-Anodisation dienen dem Nachweis zur Verwendung der erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzungen und somit dem möglichen Ersatz von Chromtrioxid-haltigen Elektrolyten ohne Einbußen bei den technisch geforderten Mindestschichtmerkmalen.

[0033] Die selektive Anodisation erfolgte gemäß dem Aufbau wie anfänglich beschrieben und in Figur 1 dargestellt unter Variation der wie nachfolgend beschriebenen Legierungen sowie erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzungen und Prozessparametern. Auch die Vergleichsbeispiele wurden in derselben Weise durchgeführt. Als Proben wurden runde Flachproben aus der jeweiligen Legierung verwendet. Die Messung der unterschiedlichen Rauheitskenngrößen dienten der Bestimmung der Aufrauung durch die Anodisation und wurde mittels taktilen Prüfgeräts der Firma Perthen bzw. Mahr nach DIN EN ISO 4287 vor und nach der Anodisation durchgeführt.

[0034] Die Messung der Schichthärte erfolgte nach Vickers mit einem Gerät der Firma Matsuzawa MMT-X 7B in Anlehnung an DIN EN ISO 4516, DIN EN ISO 4545-1 bzw. DIN EN ISO 6507-1:2018. Die Schichtdickenbestimmung wurde am Querschliff mittels Mikroskop Polyvar Met. nach DIN ISO 1463 durchgeführt.

[0035] Vergleichsbeispiel 1: Anodisation von EN AC-AI Si12 mit Chromtrioxid-haltigem Elektrolyten

[0036] Für den genannten Werkstoff liegen mit einem Schwefelsäure-basierenden und Chromtrioxid-haltigen Elektrolyten nachfolgende Referenzwerte vor. Die Anodisation erfolgte bei folgenden Parametern:

- Durchfluss: 7,3 m³/h
- Temperatur: 26 °C
- Spannung: 46 V
- Stromdichte: 340 A/dm² (zu Beginn), 40 A/dm² (zum Ende)
- Anodisationsdauer: 48 s)

Tabelle 1: Schichteigenschaften mit Chromtrioxid-haltigem Elektrolyt, Vergleichsbeispiel 1

Härte HV 0,010	Schichtdicke in µm	Rauheit							
		Ra		Rz		Rpk		Rmax	
>300 (360)	ca. 12	vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher
		0,037	0,609	0,321	3,396	0,055	0,431	0,401	4,226

EP 4 194 590 A1

Vergleichsbeispiel 2: Anodisation von EN AC-AI Si12 mit Chromtrioxid-freiem Elektrolyten

[0037] Für den genannten Werkstoff liegen mit einem Schwefelsäure-basierenden und Chromtrioxid-freien Elektrolyten (Basisselektrolyt der erfindungsgemäßen Elektrolyten) nachfolgende Referenzwerte vor. Die Anodisation erfolgte bei folgenden Parametern:

- Durchfluss: 3,0 m³/h
- Temperatur: 10 °C
- Spannung: 40 V (unipolar, gepulst mit 10 Hz [60 ms Puls/40 ms Pause])
- Stromdichte: 393 A/dm² (zu Beginn), 21 A/dm² (zum Ende)
- Anodisationsdauer: 6 s

Tabelle 2: Elektrolytzusammensetzung für Hochgeschwindigkeitsanodisation, chromtrioxidfreier Elektrolyt, Vergleichsbeispiel 2

Bezeichnung	Vergleichsbeispiel 2
	Menge in g/l
Amidoschwefelsäure	100,00
Magnesiumsulfat-Heptahydrat	100,00
Schwefelsäure konz.	38,5

Tabelle 3: Schichteigenschaften mit Chromtrioxid-freiem Elektrolyt, Vergleichsbeispiel 2

Härte HV 0,010	Schichtdicke in µm	Rauheit							
		Ra		Rz		Rpk		Rmax	
		vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher
>300 (360)	14,5	0,06	2,29	0,50	10,62			0,66	12,54

Vergleichsbeispiel 3: Anodisation von EN AW-6061 mit Chromtrioxid-haltigem Elektrolyten

[0038] Für den genannten Werkstoff liegen mit einem Schwefelsäure-basierenden und Chromtrioxid-haltigen Elektrolyten nachfolgende Referenzwerte vor. Die Anodisation erfolgte bei folgenden Parametern:

- Durchfluss: 2,5 m³/h
- Temperatur: 26 °C
- Spannung: 34 V
- Stromdichte: 183 A/dm² (zu Beginn), 25 A/dm² (zum Ende)
- Anodisationsdauer: 34 s

Tabelle 4: Schichteigenschaften mit Chromtrioxid-haltigem Elektrolyt, Vergleichsbeispiel 3

Härte HV 0,010	Schichtdicke in µm	Rauheit							
		Ra		Rz		Rpk		Rmax	
		vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher
>400 (451)	7,7	0,087	0,134	0,548	0,898	0,077	0,128	0,637	1,49

Vergleichsbeispiel 4: Anodisation von EN AW-6061 mit Chromtrioxid-freiem Elektrolyten

[0039] Für den genannten Werkstoff liegen mit einem Schwefelsäure-basierenden und Chromtrioxid-freien Elektrolyten nachfolgende Referenzwerte vor. Die Anodisation erfolgte bei folgenden Parametern:

EP 4 194 590 A1

- Durchfluss: 3,0 m³/h
- Temperatur: 10 °C
- Spannung: 55 V (unipolar, gepulst mit 10 Hz [60 ms Puls/40 ms Pause])
- Stromdichte: 432 A/dm² (zu Beginn), 51 A/dm² (zum Ende)
- Anodisationsdauer: 5 s

Tabelle 5: Elektrolytzusammensetzung für Hochgeschwindigkeitsanodisation, chromtrioxidfreier Elektrolyt, Vergleichsbeispiel 4

Bezeichnung	Vergleichsbeispiel 4
	Menge in g/l
Amidoschwefelsäure	100,00
Magnesiumsulfat-Heptahydrat	100,00
Schwefelsäure konz.	38,5

Tabelle 6: Schichteigenschaften mit Chromtrioxid-freiem Elektrolyt, Vergleichsbeispiel 4

Härte HV 0,010	Schichtdicke in µm	Rauheit							
		Ra		Rz		Rpk		Rmax	
250	18,0	vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher
		0,07	0,39	0,64	2,80	0,15	0,37	1,13	3,47

Erfindungsbeispiel 1: Anodisation von EN AC-Al Si12 mit erfindungsgemäßigem Elektrolyten ohne Chromtrioxid

[0040] Für den genannten Werkstoff liegen mit erfindungsgemäßigem Elektrolyten nachfolgende Referenzwerte vor. Die Anodisation erfolgte bei folgenden Parametern:

- Durchfluss: 6,0 m³/h
- Temperatur: 10 °C
- Spannung: 55 V (unipolar, gepulst mit 10 Hz [60 ms Puls/40 ms Pause])
- Stromdichte: 129 A/dm² (zu Beginn), 3,2 A/dm² (zum Ende)
- Anodisationsdauer: 40 s

Tabelle 7: Elektrolytzusammensetzung für Hochgeschwindigkeitsanodisation, erfindungsgemäßer Elektrolyt ohne Chromtrioxid, Erfindungsbeispiel 1

Bezeichnung	Erfindungsbeispiel 1
	Menge in g/l
Amidoschwefelsäure	50,00
Magnesiumsulfat-Heptahydrat	50,00
Schwefelsäure konz.	19,25
Oxalsäure-Dihydrat	50,00
Natriumstannat-Trihydrat	30,00
Molybdänoxid	20,00

Tabelle 8: Schichteigenschaften mit erfindungsgemäßem Elektrolyten ohne Chromtrioxid, Erfindungsbeispiel 1

Härte HV 0,010	Schichtdicke in μm	Rauheit							
		Ra		Rz		Rpk		Rmax	
		vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher
>300 (415)	12,25	0,307	0,493	0,59	3,272	-	-	0,824	4,665

[0041] Gemäß der Erfindungsaufgabe ist eine möglichst geringe Erhöhung der Rauheit (Aufrauung) durch die resultierende Anodisationsschicht wünschenswert. Kleinere resultierende Rauheitswerte nach Anodisation sind folglich besser. Es ist erkennbar, dass die gleichzeitige Verwendung von Natriumstannat und Molybdänoxid (Erfindungsbeispiel 1) mindestens Rauheitswerte erreicht, wie sie auch mit Chromtrioxid-haltigen Zusammensetzungen möglich sind (Vergleichsbeispiel 1). Als wesentlicher Maßstab dafür wird vorliegend der Ra-Wert betrachtet.

[0042] Die Schliffbilder in Figur 2 veranschaulichen die Ausprägung der Schicht und die geringe Rauheit gemäß Erfindungsbeispiel 1. Figur 2A dokumentiert einen metallografischen Schliff der anodischen Schicht gemäß Erfindungsbeispiel 1 bei 500-facher Vergrößerung. Figur 2B stellt ebenfalls einen metallografischen Schliff der Schicht von Erfindungsbeispiel 1 bei 1000-facher Vergrößerung dar.

[0043] Weitere Beispiele zur Hochgeschwindigkeitsanodisation mit erfindungsgemäßen Elektrolyten bei anderen Werkstoffen sind nachfolgend aufgeführt. Entsprechende Vergleichswerte mit einem Chromtrioxid-haltigen bzw. Chromtrioxid-freien Basiselektrolyten sind den obigen Vergleichsbeispielen zu entnehmen.

Erfindungsbeispiel 2: Anodisation von EN AW-6061 mit erfindungsgemäßem Elektrolyten ohne Chromtrioxid

[0044] Für den genannten Werkstoff liegen mit erfindungsgemäßem Elektrolyten ohne Chromtrioxid nachfolgende Referenzwerte vor. Die Elektrolytzusammensetzungen des Erfindungsbeispiels 2 und den drei Varianten sowie die zugehörigen Anodisationsparametern sind den folgenden Tabellen zu entnehmen.

Tabelle 9: Elektrolytzusammensetzungen für Hochgeschwindigkeitsanodisation, erfindungsgemäßer Elektrolyt ohne Chromtrioxid, Erfindungsbeispiel 2 (in 3 Varianten)

Bezeichnung	Erfindungsbeispiel 2		
	Variante 1	Variante 2	Variante 3
	Menge in g/l	Menge in g/l	Menge in g/l
Amidoschwefelsäure	50,00	50,00	50,0
Magnesiumsulfat-Heptahydrat	50,00	50,00	50,0
Schwefelsäure konz.	19,25	19,25	19,25
Oxalsäure-Dihydrat	50,00	50,00	50,00
Natriumstannat-trihydrat	30,00	10	
Molybdänoxid	20,00		50,00

Tabelle 10: Versuchsparameter mit erfindungsgemäßem Elektrolyten ohne Chromtrioxid, Erfindungsbeispiel 2 (in 3 Varianten)

Variante (V)	Durchfluss in m^3/h	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$	Spannung in V (unipolar)	Stromdichte zu Beginn in A/dm^2	Stromdichte zum Ende in A/dm^2	Zeit in s
1	1,4	10	60 [bei 10 Hz (60 ms Puls/40 ms Pause)]	181	23	49
2	1,2	10	20 [bei 10 Hz (60 ms Puls/40 ms Pause)]	83	41	14
3	3,0	2	55 [bei 10 Hz (60 ms Puls/40 ms Pause)]	451	87	8

Tabelle 11: Schichteigenschaften mit erfindungsgemäßem Elektrolyten ohne Chromtrioxid, Erfindungsbeispiel 2 (in 3 Varianten)

V	Härte HV 0,010	Schichtdicke in µm	Rauheit					
			Ra		Rz		Rpk	
			vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher
1	>400 (486)	24,1	0,083	0,179	0,711	1,369	0,145	0,277
2	383	7,8	0,088	0,192	0,724	1,532	0,167	0,295
3	320	16	0,074	0,187	0,640	1,451	0,153	0,319

[0045] Es ist erkennbar, dass die Rauheitswerte bei Variante 1 geringer sind als bei Variante 2 und/oder Variante 3. Dies bestätigt die additive Wirkung der Zusätze Natriumstannat und Molybdänoxid, was im Vergleich zur jeweiligen Variante ausschließlich mit Natriumstannat oder Molybdänoxid zum besseren Ergebnis führt. Allerdings sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen entweder nur mit Natriumstannat oder Molybdänoxid stets wesentlich besser als der reine Basiselektrolyt (Vergleichsbeispiel 4). Die teils unterschiedlichen Schichtdicken und/oder Ausgangsrauheiten der Proben aus Erfindungsbeispiel 2 und Vergleichsbeispiel 4 müssen bei Betrachtung der Absolutwerte beachtet werden, ändern jedoch nichts an der Funktion der genannten Zusätze und den beschriebenen Zusammenhängen.

[0046] Die Schliffbilder in Figur 3 veranschaulichen die Oberflächenbeschaffenheit und die geringe Rauheit nach Erfindungsbeispiel 2, Variante 1. In Figur 3A ist im metallografischen Schliff die anodische Schicht gemäß Erfindungsbeispiel 2 zu erkennen, V1 bei 500-facher Vergrößerung. Figur 3B dokumentiert die anodische Schicht im metallografischen Schliff von Erfindungsbeispiel 2, V1 bei 1000-facher Vergrößerung.

Erfindungsbeispiel 3: Anodisation von EN AC-AISi4 mit erfindungsgemäßigem Elektrolyten ohne Chromtrioxid

[0047] Für den genannten Werkstoff liegen mit erfindungsgemäßigem Elektrolyten ohne Chromtrioxid nachfolgende Referenzwerte vor. Die Elektrolytzusammensetzung des Erfindungsbeispiels 3 und die zugehörigen Anodisationsparametern sind den folgenden Tabellen zu entnehmen.

Tabelle 12: Elektrolytzusammensetzung für Hochgeschwindigkeitsanodisation, erfindungsgemäßer Elektrolyt ohne Chromtrioxid, Erfindungsbeispiel 3

Bezeichnung	Erfindungsbeispiel 3
	Menge in g/l
Amidoschwefelsäure	50,00
Magnesiumsulfat-Heptahydrat	50,00
Schwefelsäure konz.	19,25
Oxalsäure-Dihydrat	50,00
Natriumstannat-Trihydrat	30,00
Molybdänoxid	20,00

Tabelle 13: Versuchsparameter mit erfindungsgemäßigem Elektrolyten ohne Chromtrioxid, Erfindungsbeispiel 3 (in 4 Varianten)

Variante (V)	Durchfluss in m ³ /h	Temperatur in °C	Spannung in V	Stromdichte zu Beginn in A/dm ²	Stromdichte zum Ende in A/dm ²	Zeit in s
1	1,2	10	25	17	12	12
2	1,2	10	30	35	29	7
3	1,2	40	20	21	17	13
4	1,2	40	25	44	39	7

Tabelle 14: Schichteigenschaften mit erfindungsgemäßem Elektrolyten ohne Chromtrioxid, Erfindungsbeispiel 3 (in 4 Varianten)

V	Härte HV 0,010	Schichtdicke in µm	Rauheit							
			Ra		Rz		Rpk		Rmax	
			vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher
1	380 - 390	6	0,071	0,795	1,009	4,212	0,131	0,411	1,581	4,456
2	380 - 390	6	0,096	0,569	1,281	3,795	0,124	0,321	1,737	4,067
3	380 - 390	6	0,098	0,990	1,610	5,092	0,172	0,475	2,097	5,329
4	380 - 390	6	0,105	0,712	1,498	4,233	0,138	0,335	1,854	4,531

Erfindungsbeispiel 4: Anodisation von EN AC- AlSi4 mit erfindungsgemäßem Elektrolyten ohne Chromtrioxid

[0048] Für den genannten Werkstoff liegen mit erfindungsgemäßem Elektrolyten ohne Chromtrioxid nachfolgende Referenzwerte vor. Die Elektrolytzusammensetzung des Erfindungsbeispiels 4 und die zugehörigen Anodisationsparametern sind den folgenden Tabellen zu entnehmen.

Tabelle 15: Elektrolytzusammensetzung für Hochgeschwindigkeitsanodisation, erfindungsgemäßer Elektrolyt ohne Chromtrioxid, Erfindungsbeispiel 4

Bezeichnung	Erfindungsbeispiel 4
	Menge in g/l
Amidoschwefelsäure	50,00
Magnesiumsulfat-Heptahydrat	50,00
Schwefelsäure konz.	19,25
Oxalsäure-Dihydrat	50,00
Natriumstannat-Trihydrat	10,00
Molybdänoxid	20,00

Tabelle 16: Versuchsparmeter mit erfindungsgemäßem Elektrolyten ohne Chromtrioxid, Erfindungsbeispiel 4 (in 4 Varianten)

Variante (V)	Durchfluss in m^3/h	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$	Spannung in V	Stromdichte zu Beginn in A/dm^2	Stromdichte zum Ende in A/dm^2	Zeit in s
1	1,2	10	20	18	10	15
2	1,2	10	25	25	21	9
3	1,2	10	25	29	18	9
4	1,2	40	20	33	28	7

Tabelle 17: Schichteigenschaften mit erfindungsgemäßem Elektrolyten ohne Chromtrioxid, Erfindungsbeispiel 4 (in 4 Varianten)

V	Härte HV 0,010	Schichtdicke in µm	Rauheit							
			Ra		Rz		Rpk		Rmax	
			vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher
1	430	6,3	0,101	0,783	1,297	4,524	0,129	0,378	1,878	4,851
2	430	6,3	0,090	0,808	1,360	4,503	0,132	0,461	1,921	4,722
3	430	6,3	0,091	0,665	1,323	3,985	0,121	0,378	1,735	4,349
4	430	6,3	0,097	0,844	1,388	4,298	0,127	0,400	1,668	4,532

EP 4 194 590 A1

[0049] Anhand der Erfindungsbeispiele 3 und 4 wird deutlich, dass die Erfindung auch mit Variation der Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Elektrolyten (Mengen an Natriumstannat, Molybdänoxid bzw. Kombinationen daraus) und Variation der Anodisationsparameter (Temperatur, Spannung, Stromdichte) einsetzbar ist, ohne Einbußen bei Anodisationsdauer, Schichtdicke, Schichthärte oder Rauheitskenngrößen zu haben.

Erfindungsbeispiel 5: Anodisation von EN AW-6061 mit erfindungsgemäßigem Elektrolyten ohne Chromtrioxid

[0050] Für den genannten Werkstoff liegen mit erfindungsgemäßigem Elektrolyten nachfolgende Referenzwerte vor. Die Elektrolytzusammensetzungen der beiden Varianten sind der untenstehenden Tabelle zu entnehmen und die Anodisation erfolgte für beide Varianten bei folgenden Parametern:

- Durchfluss: 1,4 m³/h
- Temperatur: 10 °C
- Spannung: 60 V (unipolar, gepulst mit 10 Hz [60 ms Puls/40 ms Pause])
- Stromdichte: 180 A/dm² (zu Beginn), 25 A/dm² (zum Ende)
- Anodisationsdauer: 50 s)

Tabelle 18: Elektrolytzusammensetzungen für Hochgeschwindigkeitsanodisation, erfindungsgemäßer Elektrolyt ohne Chromtrioxid, Erfindungsbeispiel 5 (in 2 Varianten)

Bezeichnung	Erfindungsbeispiel 5	
	Variante 1	Variante 2
	Menge in g/l	Menge in g/l
Amidoschwefelsäure	50,00	50,00
Magnesiumsulfat-Heptahydrat	50,00	50,00
Schwefelsäure konz.	19,25	19,25
Oxalsäure-Dihydrat	80,00	
Malonsäure		80,00
Natriumstannat-Trihydrat	30,00	30,00
Molybdänoxid	20,00	20,00

Tabelle 19: Schichteigenschaften mit erfindungsgemäßem Elektrolyten ohne Chromtrioxid, Erfindungsbeispiel 5 (in 2 Varianten)

V	Härte HV 0,010	Schichtdicke in µm	Rauheit							
			Ra		Rz		Rpk		Rmax	
			vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher
1	>400 (481)	22,3	0,087	0,175	0,698	1,312	0,135	0,262	1,007	1,584
2	>400 (473)	21,9	0,092	0,181	0,732	1,420	0,121	0,301	1,113	1,638

EP 4 194 590 A1

Erfindungsbeispiel 6: Anodisation von EN AW-6061 mit erfindungsgemäßigem Elektrolyten ohne Chromtrioxid

[0051] Für den genannten Werkstoff liegen mit erfindungsgemäßigem Elektrolyten nachfolgende Referenzwerte vor. Die Elektrolytzusammensetzungen der beiden Varianten sind der untenstehenden Tabelle zu entnehmen und die Anodisation erfolgte für beide Varianten bei folgenden Parametern:

- Durchfluss: 1,2 m³/h
- Temperatur: 10 °C
- Spannung: 20 V (unipolar, gepulst mit 10 Hz [60 ms Puls/40 ms Pause])
- Stromdichte: 82 A/dm² (zu Beginn), 40 A/dm² (zum Ende)
- Anodisationsdauer: 15 s)

Tabelle 20: Elektrolytzusammensetzungen für Hochgeschwindigkeitsanodisation, erfindungsgemäßer Elektrolyt ohne Chromtrioxid, Erfindungsbeispiel 6 (in 2 Varianten)

Bezeichnung	Erfindungsbeispiel 6	
	Variante 1	Variante 2
	Menge in g/l	Menge in g/l
Amidoschwefelsäure	50,00	50,00
Magnesiumsulfat-Heptahydrat	50,00	50,00
Schwefelsäure konz.	19,25	19,25
Oxalsäure-Dihydrat	25,00	
Malonsäure		25,00
Natriumstannat-Trihydrat	10,00	10,00

Tabelle 21: Schichteigenschaften mit erfindungsgemäßem Elektrolyten ohne Chromtrioxid, Erfindungsbeispiel 6 (in 2 Varianten)

V	Härte HV 0,010	Schichtdicke in µm	Rauheit							
			Ra		Rz		Rpk		Rmax	
			vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher
1	383	7,8	0,091	0,192	0,695	1,489	0,143	0,290	1,196	1,801
2	375	8,3	0,105	0,210	0,774	1,558	0,160	0,288	1,097	1,744

Patentansprüche

1. Zusammensetzung zur selektiven Anodisation umfassend die Stoffe Amidoschwefelsäure, Magnesiumsulfat und konzentrierte Schwefelsäure als Basiselektrolyt und zusätzlich Natriumstannat und/oder Molybdänoxid.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** konzentrierte Schwefelsäure in einem Bereich von 5 bis 150 g/L, Magnesiumsulfat-Hydrat von 5 bis 200 g/L und Amidosulfonsäure von 5 bis 200 g/L enthalten ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** 0,1 bis 100 g/L, vorzugsweise 5 bis 50 g/L, besonders bevorzugt 20 bis 40 g/L Natriumstannat enthalten ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Natriumstannat in 5 bis 100 g/L, vorzugsweise 20 bis 80 g/L, besonders bevorzugt 40 bis 60 g/L Dicarbonsäure vorgelöst enthalten ist.
5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** 0,1 bis 100 g/L, vorzugsweise 5 bis 50 g/L, besonders bevorzugt 20 bis 50 g/L Molybdän(VI)-oxid enthalten ist.
6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** 50 g/L Amidoschwefelsäure, 50 g/L Magnesiumsulfat-Heptahydrat und 19,25 g/L konzentrierte Schwefelsäure und zusätzlich 30 g/L Natriumstannat sowie 50 g/L Oxalsäure-Dihydrat und 20 g/L Molybdän(VI)-oxid enthalten sind.
7. Verfahren zur selektiven Anodisation eines Substrats (Werkstück), **dadurch gekennzeichnet, dass** dieses umfasst:
 - Bereitstellen des Substrats mit einer selektiv zu beschichtenden Oberfläche, die in einem Werkzeug angeordnet ist und eine Beschichtungszelle bildet;
 - selektives Umspülen der Oberfläche mit einer Zusammensetzung zur selektiven Anodisation nach einem der Ansprüche 1 bis 6; und
 - Anlegen eines elektrischen Stroms zwischen Substrat (Anode) und Werkzeug (Kathode) zur selektiven Anodisation der Oberfläche.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** Stromdichte zwischen 10 - 500, vorzugsweise 50 - 500, besonders bevorzugt 80 - 400 A/dm² liegt.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur der Zusammensetzung zwischen -5 und +55, vorzugsweise 0 und 30, besonders bevorzugt 0 und 15 Grad Celsius liegt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Durchfluss der Zusammensetzung in der Kammer zwischen 0,1 und 15, vorzugsweise 1 und 10 m³/h liegt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtungsdauer zwischen 5 und 60 s liegt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die angelegte Spannung beträgt zwischen 10 V und 120 V liegt, wobei diese als Gleichspannung oder gepulster Spannung (unipolar) vorliegen kann.

Fig. 1

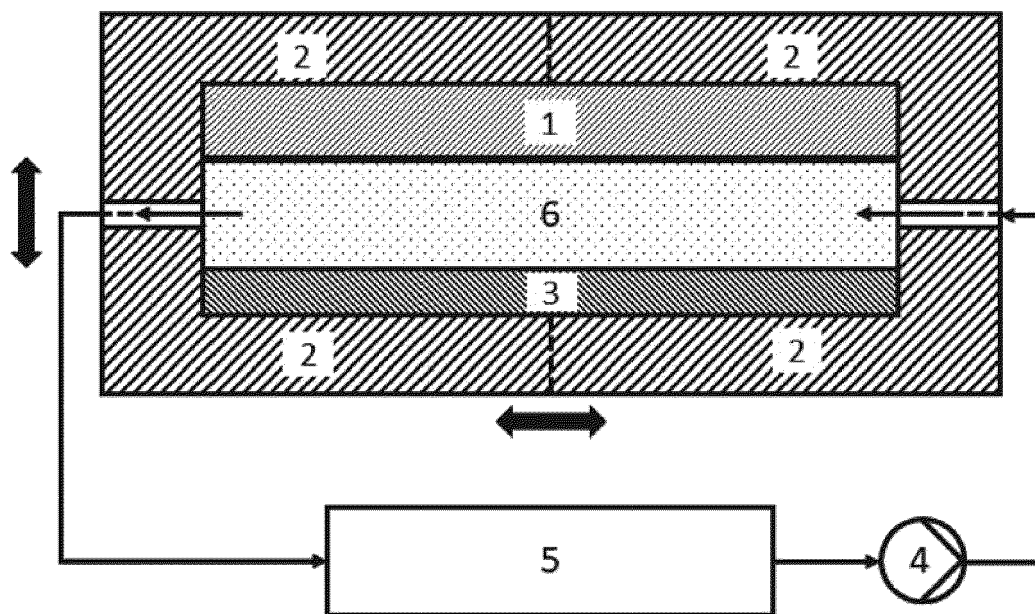


Fig. 2A



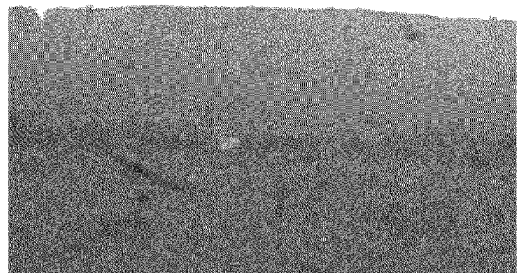
Fig. 2B



Fig. 3A



Fig. 3B





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 21 21 3523

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	FR 2 490 685 A1 (FERELEC SA [FR]) 26. März 1982 (1982-03-26) * Ansprüche 1, 15-18; Abbildung 1 * -----	1-12	INV. C25D11/00 C25D11/02 C25D11/08 C25D11/10
A	GB 2 012 814 A (ALCAN RES & DEV) 1. August 1979 (1979-08-01) * Ansprüche 2, 3, 6, 8, 12, 15, 17 * -----	1-12	
A, D	DE 101 40 934 A1 (GRAMM GMBH & CO KG [DE]) 20. Februar 2003 (2003-02-20) * das ganze Dokument * -----	1-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 31. Mai 2022	Prüfer Suárez Ramón, C
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

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

EP 21 21 3523

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

31-05-2022

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
15	FR 2490685	A1	26-03-1982	AR	224587 A1	15-12-1981
				AT	27191 T	15-05-1987
				AU	7552181 A	01-04-1982
				BR	8106139 A	15-06-1982
				CA	1188652 A	11-06-1985
				DK	418081 A	23-03-1982
				EP	0049192 A1	07-04-1982
				ES	8300355 A1	01-11-1982
				FR	2490685 A1	26-03-1982
				JP	H026839 B2	14-02-1990
				JP	S57114699 A	16-07-1982
				NO	156173 B	27-04-1987
				NZ	198430 A	20-03-1985
				PT	73714 A	01-10-1981
20	-----					
	GB 2012814	A	01-08-1979	KEINE		

25	DE 10140934	A1	20-02-2003	DE	10140934 A1	20-02-2003
				US	2004217012 A1	04-11-2004
				WO	03014424 A1	20-02-2003

30						
35						
40						
45						
50						
55						

EPO FORM P0461

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 10140934 A1 [0003]
- FR 2574095 A1 [0003]
- EP 1219464 A1 [0006]