11 Veröffentlichungsnummer:

**0 090 266** A2

12

## **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 83102612.5

(5) Int. Cl.3: C 25 D 11/06

2 Anmeldetag: 16.03.83

30 Priorität: 30.03.82 DE 3211782

71 Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT, Berlin und München Wittelsbacherplatz 2, D-8000 München 2 (DE)

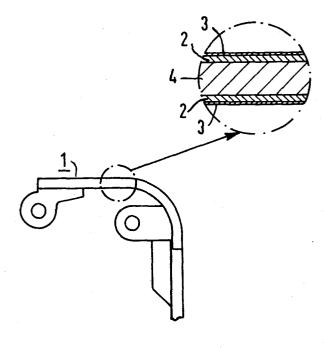
Weröffentlichungstag der Anmeldung: 05.10.83
Patentblatt 83/40

© Erfinder: Birkle, Siegfried, Dr., Veit-Stoss-Strasse 46, D-8552 Höchstadt/A. (DE) Erfinder: Stöger, Klaus, Benekestrasse 40, D-8500 Nürnberg (DE) Erfinder: De Vries, Hans, Zuppeldse Weg 15, NL 8181 NG Heerde (NL)

84 Benannte Vertragsstaaten: AT DE FR GB NL

(54) Bad und Verfahren zum Anodisieren von aluminierten Teilen.

(a) Aluminierte Teile werden in einem wäßrigen Bad anodisiert, das pro Liter 1050 bis 1400 g Schwefelsäure der Dichte 1,84 enthält und gegebenenfalls 1 bis 100 g eines mehrwertigen Alkohols und 1 bis 100 g einer mehrbasischen organischen Säure. Anodisiert wird bei einem PH-Wert unter 1 mit einer Stromdichte von 0,5 bis 3 A/dm² bei 0 bis 30°C. Das Verfahren kann bei partiell aluminierten Teilen ohne Zerstörung des Grundwerkstoffes eingesetzt werden.



SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT Berlin und München Unser Zeichen VPA 82 P 3 0 9 7 E

5 Bad und Verfahren zum Anodisieren von aluminierten Teilen

Die Erfindung betrifft ein Bad zum Anodisieren von aluminierten Teilen aus einer schwefelsauren, wässrigen Lösung, die Zuschlagstoffe enthält, sowie ein Verfahren zum Herstellen von Anodisierschichten, das unter Verwendung eines solchen Bades durchgeführt wird.

Aluminiumwerkstoffe und aluminiumbeschichtete Teile

sind für viele Anwendungszwecke noch nicht hinreichend
beständig, obwohl an Luft eine Selbstpassivierung erfolgt, die im PH-Bereich von 5 bis 9 beständig ist.
Diese Oxidschicht ist aber für viele Anwendungszwecke
in der Technik noch zu gering. Deshalb wird die Schicht
in Anodisierelektrolyten verstärkt.

Zur Anodisierung von aluminierten Gegenständen (z.B. aus Eisenwerkstoff) mit ungenügender Bedeckung (z.B. nicht beschichtete Kontaktstellen oder bei profilierten 25 Teilen die nicht überzogenen Stellen, die aufgrund der begrenzten Streufähigkeit bei nichtwässrigen Aluminiumbädern und bei Aufdampfverfahren vorhanden sein können), die in den bekannten sauren Anodisierbädern durchgeführt wird, ist es erforderlich, die freien Stellen vor dem 30 Anodisieren mit einem sogenannten Abdeckfilm zu versehen, da sich sonst der Grundwerkstoff anodisch auflöst. Nach dem Anodisieren sind derartige Lacke zu entfernen, indem man diese entweder abzieht oder mit einem geeigneten Lösungsmittel ablöst. Bei Hohlräumen oder Bohrungen, in

VPA 82 P3097 E

denen sich kein Aluminium befindet, kann man sich dadurch helfen, indem diese mit Stopfen oder dergleichen abgedichtet werden. Diese prinzipiell zwar mögliche Verfahrensweise ist technisch aufwendig und unwirtschaftlich.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Bad zum Anodisieren von aluminierten Teilen anzugeben, bei dem die vorstehend geschilderten Nachteile nicht auftreten,

mit dessen Hilfe es insbesondere möglich ist, auf einfache und wirtschaftliche Weise homogen zusammenhängende, ausreichend dicke Oxidschichten erzeugen zu können, auch wenn die Substratoberfläche nicht allseitig mit Aluminium bedeckt ist.

15

Gemäß der Erfindung wird diese Aufgabe mit einem Bad gelöst, das pro Liter Anodisierbad 1050 bis 1400g Schwefelsäure der Dichte 1,84 enthält. Dies entspricht ca. 70 - 80 Masse %.

20

25

30

Die mit einem erfindungsgemäßen Bad eloxierten Werkstücke aus z.B. galvanisch aluminierten Eisen, Kupfer und deren Legierungen, zeigten keine die Anwendung des Werkstückes einschränkende anodische An- bzw. Auflösung mehr.

Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden erhalten, wenn das Bad zum Anodisieren pro Liter außerdem 1 - 100g eines mehrwertigen Alkohols, vorzugsweise 10 - 30g Glyzerin und 1 - 100g einer mehrbasischen organischen Säure, insbesondere 1 - 80g Oxalsäure enthält.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zum Anodisieren von aluminierten Teilen unter Verwendung eines Bades der vorstehend angegebenen Zusammensetzung,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Bad bei einem PH-Wert unter 1 und einer Stromdichte von 0,5 bis 3 A/dm², vorzugsweise 0,5 bis 1,5 A/dm² bei 0 bis 30 °C betrieben wird.

Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, eine homogene Eloxal R-Schicht innerhalb des vorgenannten Stromdichtebereiches herzustellen. Es kann mit Gleich- und Impulsstrom gearbeitet werden. Letzterer erwies sich besonders günstig, da hierbei abriebfestere Schichten resultieren. Dies gilt auch für das Anodisieren bei Temperaturen von 0 bis 20 °C.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist vorteilhaft zum

15 Anodisieren von mit Aluminium-Flammspritzschichten,

-Walzplattierschichten, Feuer-Aluminium-Schichten,

PVD-Aluminium-Schichten und insbesondere IVD-Aluminium
Schichten versehenen Grundmaterialien, wobei die

Schichten auch partiell auf das Werkstück aufgebracht

20 sein können.

Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren für in aprotischen Medien mit "Galvanoaluminium" beschichteten Teilen. "Galvanoaluminium" ist ein Aluminium hoher Reinheit (> 99,99), guter elektrischer Leitfähigkeit und hoher Duktilität (20 HV), das durch Abscheidung aus aluminiumorganischen Elektrolyten erhalten wird.

Mit einem Bad gemäß der Erfindung bzw. dem Verfahren

30 nach der Erfindung, können insbesondere partiell aluminierte Teile, vorzugsweise Eisen-, Zink- und Kupferwerkstoffe, ohne anwendungstechnische Nachteile anodisch
oxidiert werden, so daß harte abriebfeste Oxidschichten entstehen, die einfärbbar sind.

5

Die Erfindung wird anhand der Beispiele und der Zeichnung näher erläutert.

Die Figur zeigt im Schnitt ein Ausführungsbeispiel aus Neusilber 4 5 eines Scharniers 1 eines Brillengestells/, das eine Aluminium-Schicht 2 aufweist. Die auf dieser gemäß der Erfindung aufgebrachte Oxidschicht ist mit 3 bezeichnet.

## Beispiel 1

10

6 Stück profilierte Prüfkörper aus Grundmaterial Stahl ST 37 wurden nach wässriger Vorbehandlung unter Verwendung eines

Na(Al<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>F) · 3,4 Mol Toluol Elektrolyten bei 100 °C während 1 1/2 Stunden bei einer Stromdichte von 1 A/dm² aluminiert. Die Schichtdickenverteilung der Galvano-Aluminium-Schicht war auf den Prüfkörpern sehr unterschiedlich.

20 Die Prüfkörper 1 bis 3 wurden nach dem GS-Eloxalverfahren eloxiert und mit einem organischen, wasserlöslichen Farbstoff eingefärbt.

Elektrolyt 20 Gew.-% Schwefelsäure

25 Temperatur 18 °C

Spannung 18 V

Stromdichte 1,5 A/dm²

Eloxierzeit für Prüfkörper 15 Min

Eloxierzeit für Brillengestelle 1 Min

30 Farbstoff Sandoz Blau 2 LW

30 Farbstoff Sandoz Blau 2 LV Färbezeit 5 Min bei 55 °C - 5 -

VPA 82 P 3 0 9 7 E

Die Prüfkörper 4 bis 6 wurden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eloxiert und ebenfalls wie oben eingefärbt.

Elektrolyt 1250 g/l konz.  $H_2SO_4$  chemisch rein 5 Oxalsäure 60 g/l Glyzerin 20 ml/l 15 °C Temperatur Spannung 18 V Stromdichte  $1,5 \text{ A/dm}^2$ 30 Min 10 Eloxierzeit Sandoz Blau 2 LW Farbstoff 10 Min bei 55 °C Färbezeit

Während die Prüfkörper 1 bis 3 bereits nach 15 Minuten

15 Eloxierzeit an den Vertiefungen starke Anfressungen
haben und nicht mehr dekorativ eingefärbt werden können,
zeigen die Prüfkörper 4 bis 6 fast keine Korrosionserscheinungen und sind im Aussehen einwandfrei. Die
Dicke der Eloxalschicht beträgt nach 30 Minuten

20 ca. 10 μm.

## Beispiel 2

- 6 Brillengestelle aus Neusilber wurden, wie in Beispiel 1
  25 angegeben aluminiert. Davon wurden 3 Brillengestelle
  nach dem GS-Verfahren und 3 mit dem erfindungsgemäßen
  Elektrolyten anodisiert. Während die nach den GS-Verfahren eloxierten Brillengestelle bereits nach ca.
- 1 Minute an den Scharnieren starke Anfressungen zeigten,
- 30 waren die anderen 3 Gestelle (4 bis 6) einwandfrei.
  - 7 Patentansprüche
  - 1 Figur

## Patentansprüche

- Bad zum Anodisieren von aluminierten Teilen aus schwefelsaurer wässriger Lösung, die Zusatzstoffe ent hält, dadurch gekennzeichnet, daß es pro Liter 1050 1400g Schwefelsäure der Dichte 1,84 enthält.
- Bad nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß es außerdem pro Liter noch
   30g eines mehrwertigen Alkohols und 1-100g einer mehrbasischen aliphatischen Säure enthält.
- 3. Bad nach Anspruch 2, dadurch gekenn15 zeichnet, daß es pro Liter 10 30g Glyzerin
  und 1 80g Oxalsäure enthält.
  - 4. Verfahren zum Anodisieren von aluminierten Teilen unter Verwendung eines Bades nach Anspruch 1, 2 oder 3,
- 20 dadurch gekennzeichnet, daß das Bad bei einem PH-Wert unter 1 mit einer Stromdichte von 0,5 bis 3 A/dm² bei 0 30 °C betrieben wird.
- 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch ge25 kennzeichnet, daß das Bad mit einer Stromdichte von 0,5 bis 1,5 A/dm² betrieben wird.
- 6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch ge-kennzeichnet, daß das Bad bei einer
  30 Temperatur von 0 20 °C betrieben wird.
- 7. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 4 zum Anodisieren von partiell mit Galvano-Aluminium, PVD-Aluminium oder walzplattierten aluminiumbeschichteten
  35 Teilen.

82 P 3097

