


 12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


 Anmeldenummer: **83102616.6**


 Int. Cl.³: **C 25 D 11/04, C 25 D 11/08**


 Anmeldetag: **16.03.83**


 Priorität: **30.03.82 DE 3211759**


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

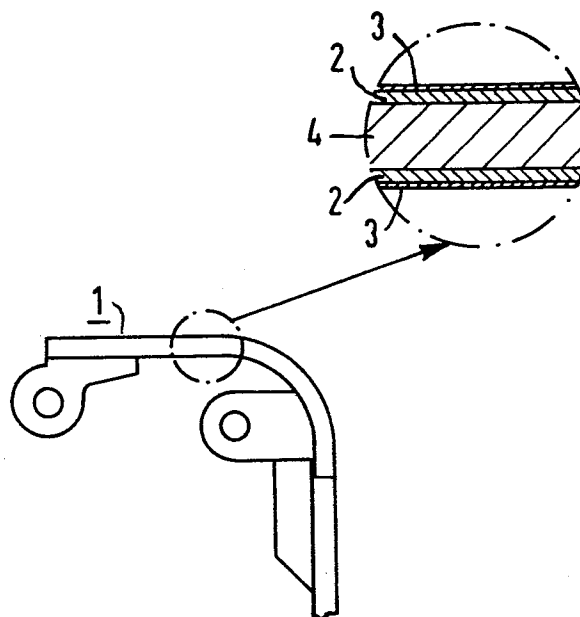

 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **05.10.83 Patentblatt 83/40**


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


 Benannte Vertragsstaaten: **AT DE FR GB NL**


 Verfahren zum Anodisieren von Aluminiumwerkstoffen und aluminisierten Teilen.


 Aluminiumwerkstoffe und aluminisierte Teile werden bei 0 bis 15°C, vorzugsweise 0 bis 10°C Badtemperatur und Durchleiten von CO₂-freier oder CO₂-armer Luft anodisch mit einer 10 bis 20 µm dicken harten und abriebfesten sowie einfärbbaren Anodisierschicht versehen. Das eingesetzte Anodisierbad ist frei von Stoffen, die die Oxidschicht auf maximal 1 µm Dicke begrenzen (Formierschicht) und enthält pro Liter 10 bis 500 g Trinatriumphosphat oder Trikaliumphosphat. Bei partiell aluminisierten Teilen tritt während des Anodisierens keine Zerstörung des Grundwerkstoffes ein.



0090268

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
Berlin und München

Unser Zeichen
VPA 82 P 3 0 9 6 E

5 Verfahren zum Anodisieren von Aluminiumwerkstoffen und
aluminiumierten Teilen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Anodisieren
von Aluminiumwerkstoffen und aluminiumierten Teilen in
10 wässrig alkalischen, Phosphationen enthaltenden, Anodisier
elektrolyten.

Aluminiumwerkstoffe und aluminiumbeschichtete Teile
sind für viele Anwendungszwecke noch nicht hinreichend
15 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 Anodisier elektrolyten verstärkt.

20 Es ist bekannt ("Die Praxis der anodischen Oxydation
des Aluminiums" Aluminiumverlag GmbH Düsseldorf, 1961,
insbesondere Seiten 37, 46 und 50) Aluminium unter Ver
wendung von verdünnter Schwefelsäure (Gleichstrom-
25 Schwefelsäure-Verfahren), verdünnter Oxalsäure (Gleich
strom-Oxalsäure-Verfahren) oder auch in einem Schwefel
säure-Oxalsäure-Bad anodisch zu oxidieren. Diese Ver
fahren sind zwar für Aluminiumwerkstoffe einsetzbar,
doch tritt bei aluminiumierten Teilen eine Zerstörung des
30 Werkstoffs oder zumindest ein anwendungstechnisch nicht
tolerierbares Anfressen der Materialoberfläche ein, wenn
keine allseitige Aluminiumbedeutung gegeben ist.

Aus der DE-OS 28 42 396 ist ein "Verfahren zur Glanz-anodisierung von Aluminium" bekannt, das auf einer in "Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxydation" von Max Schenk, 1948, Seite 801 zitierten Arbeit be-
5 ruht. Das alkalische $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ warme wässrige Glänzbad enthält gemäß M. Schenk Natriumcarbonat und tertiäres Natriumphosphat.

Gemäß der DE-OS 28 42 396 wird zur Herstellung glänzender maximal $4\text{ }\mu\text{m}$ dicker Aluminiumoxidschichten ein
10 alkalisches Bad mit Natriumphosphat als Hauptbestandteil verwendet. Bei einer Badtemperatur von 20 bis $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Stromdichte von $0,5$ bis 80 A/dm^2 werden Aluminium oder Aluminiumlegierungen glanzodisiert. Ab-
15 gesehen davon, daß bei diesem Verfahren bei stark salzhaltigen Elektrolyten bei höheren Temperaturen gearbeitet wird, führen diese Behandlungen ("Glänzverfahren") zu glänzenden Filmen, die vielfach unerwünscht sind.

20

Da die Auflösung des Aluminiums schneller vonstattengeht als die Oxidbildung, kann bei dem in der DE-OS beschriebenen Verfahren selbst bei längerer Eloxierdauer nur eine Aluminiumoxidschicht von $< 4\text{ }\mu\text{m}$
25 erzeugt werden. Außerdem entstehen bereits nach kurzer Badstandzeit wegen der zunehmenden Carbonatmenge infolge Absorption des CO_2 aus der Luft nur noch sogenannte Formierschichten $< 1\text{ }\mu\text{m}$. Die Abtragsrate ist unter den hier angegebenen Eloxierbedingungen so hoch, daß
30 bei aluminisierten Teilen an dünner aluminisierten Stellen das Aluminium statt anodisiert, abgelöst wird. Vor allem können keine nach DE-OS 28 42 396 beschriebenen Verfahren, Toleranzmaße des Aluminiumüberzuges, dessen Schichtdicke aus technisch wirtschaftlichen Gründen vor-

gegeben ist, eingehalten werden. Auch Aluminiumwerkstoffe können so nicht mit einer dickeren Oxidschicht versehen werden.

Ein besonderes Problem - bei der Kombination von
5 metallischen Werkstoffen mit Aluminium in Form eines schützenden Überzuges - ergibt sich insofern, weil in den bekannten/^{sauren} Anodisierelektrolyten (bei anodischer Polung) an den ungenügend beschichteten Substratoberflächen, beispielsweise bei Eisen, Kupfer, Nickel und
10 Zink und deren Legierungen diese sich anodisch auflösen. Bei solchen Materialien kommt es daher zu derart starken Korrosionserscheinungen, daß aluminiumbeschichtete Teile sowohl in dekorativer Hinsicht als auch in ihrer Funktion unbrauchbar bzw. zerstört
15 werden.

Diese Tatsache schränkt die Anwendung der Aluminierung im dekorativen funktionellen Oberflächensektor stark ein, so daß beispielsweise die Applikation der einfärb-
20 baren Galvano-Aluminium-Eloxal[®]-schichten, z.B. auf Brillengestellen, Feuerzeughülsen, Schreibgeräten usw. technisch gesehen bisher nur schwer oder überhaupt nicht realisiert werden konnte.

25 Zur Anodisierung von aluminiierten Teilen mit ungenügender Bedeckung, die in sauren Eloxierbädern durchgeführt wird, ist es erforderlich, die freien Stellen vor dem Eloxieren mit einem sogenannten Abdecklack zu versehen. Nach dem Eloxieren sind derartige Lacke zu
30 entfernen, indem man diese entweder abzieht oder mit einem geeigneten Lösungsmittel ablöst. Bei Hohlräumen oder Bohrungen, in 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. Bei diversen Teilen, z.B. solchen mit Scharnieren (Brillen), ist das genannte Abdeckverfahren jedoch aus dekorativen Gründen (Einfärben der Eloxal[®]-
5 Schichten) unbrauchbar und damit ein Anodisieren prinzipiell nicht möglich.

- Aufgabe der Erfindung ist es, Aluminiumwerkstoffe sowie mit Aluminium beschichtete Teile, insbesondere Eisen-
10 werkstoffe, unter Vermeidung der oben angeführten Nachteile mit harten abriebfesten und einfärbbaren dickeren Aluminiumoxidschichten, insbesondere solchen von 10 bis 20 μm zu versehen, und zwar auch dann, wenn der Aluminiumüberzug irgendwelche Fehlstellen aufweist.
15 Als Fehlstellen kommen z.B. die nicht beschichteten Kontaktstellen infrage, oder bei profilierten Teilen, die nicht überzogenen Stellen, die aufgrund der begrenzten Streufähigkeit Aluminierverfahren vorhanden sein können. Es sollen auch auf partiell aluminieren
20 Gebrauchsmetallen, wie Eisen-, Buntmetall-, Nickel- und Zinkdruckgußwerkstoffen ohne Zerstörung des Grundwerkstoffes bei der Anodisierung dicke Aluminiumoxidschichten erzeugt werden.
- 25 Diese Aufgabe wird durch das Verfahren der Erfindung dadurch gelöst, daß auf dem Aluminiumwerkstoff und aluminieren Teilen in einem keine Formierschichten bildenden Anodisierbad, enthaltend pro Liter 10 bis 200g Trinatriumphosphat oder Trikaliumphosphat,
30 bei Temperaturen von 0 bis 15 °C unter Durchleiten von CO_2 -freier oder CO_2 -armer Luft eine vorzugsweise 10 bis 20 μm dicke matte Anodisierschicht erzeugt wird.

- Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Aluminiumwerkstoffe und alumi nierte Teile, insbesondere auch partiell alumi nierte Teile aus Eisen-, Nickel- und Buntmetallwerkstoffen sowie Zinkdruckgußmetalle, auch wenn sie Fehlstellen aufweisen, ohne anwendungstechnische Nachteile anodisch oxidiert werden, so daß harte, abriebfeste^{und} einfärbbare Oxidschichten entstehen. Die Oberflächen^{aluminierter Teile} sind nicht glänzend, sondern behalten das Aussehen der abgeschiedenen Aluminiumschichten bei.
- 10 Die erzeugten Oxidschichten sind vor allem dicker als 4 µm. Sie zeichnen sich durch außergewöhnliche Härte und Abriebfestigkeit aus. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere auch für die Erzielung vorgenannter Schichteigenschaften bei Aluminium-Werk-
- 15 stoffen.

Besonders günstige Effekte werden bei einem Badbetrieb von 0 bis 10 °C erreicht. Das Bad kann mit Gleichstrom und mit Impulsstrom betrieben werden.

- 20 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden mit Vorteil Bäder, enthaltend 50 bis 150g/l Trinatriumphosphat oder Trikaliumphosphat, eingesetzt.

- 25 Die optisch einheitlichsten Anodisierschichten werden bei Zugabe von 1 bis 20g eines Komplexbildners pro Liter Anodisierbad, beispielsweise Alkalicyanid, erhalten. Vorzugsweise werden dem Bad pro Liter 1 bis 6g Natriumcyanid zugesetzt.

- 30 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zum Anodisieren von Aluminium-Werkstoffen, Aluminium-Flammspritzschichten und -Walzplattierschichten, Feuer-Aluminium-Schichten, PVD-Aluminium-Schichten und insbesondere
- 35 IVD- und Galvano-Aluminium-Schichten.

"Galvano-Aluminium" ist ein Aluminium hoher Reinheit ($> 99,99$), guter elektrischer Leitfähigkeit und hoher Duktilität < 20 HV, das durch Abscheidung aus aluminiumorganischen Elektrolyten erhalten wird.

5

Es können mit Vorteil beispielsweise nur außen alumierte Hohlkörper sowie Werkstücke mit partiell freigelassenen Flächen, z.B.

Apparateteile mit beweglichen Scharnieren (Brillen),
10 bei denen prinzipiell kein Aluminium an allen Stellen des Scharniers abgeschieden werden kann, erfindungsgemäß mit harten abriebfesten und einfärbbaren Aluminiumoxidschichten in Dicken von 10 bis 20 μm versehen werden.

15

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

Die FIG zeigt im Schnitt ein Ausführungsbeispiel eines
20 Scharniers 1 eines Brillengestells, ^{aus Neusilber 4,} das eine Aluminiumschicht 2 aufweist. Die auf dieser gemäß der Erfindung aufgebraute Aluminium-oxid-Schicht ist mit 3 bezeichnet.

Beispiel 1

25

Es wurden zuerst Eisenbleche (50 x 100 x 1mm) in einem Aluminiumelektrolyten nach folgender Zusammensetzung galvanisch mit einer matten Galvano-Aluminiumschicht versehen.

30

	NaF	7,25 Gew.-%
	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	39,50 Gew.-%
	Toluol	53,25 Gew.-%
	Badtemperatur	ca. 100 °C
5	Aluminium-Schichtdicke	ca. 15 µm

Nach kurzem Beizen werden sie in verdünnter Natronlauge in einen Eloxierelektrolyten zusammengesetzt aus

- 10 30 l entionisiertem Wasser
1,5 kg $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

getaucht und wie folgt anodisiert:

- 15 Eloxiertemperatur 5 °C
Eloxierspannung 20 V (konstant)
Stromdichte 1,5 - 2 A/dm²
Expositionszeit 30 min
Elektrolytumwälzung mit CO₂-freier Preßluft.

20

Man erhielt eine ca. 10 µm dicke, transparente Eloxalschicht. Die nicht aluminieren Kontaktstellen waren praktisch nicht angegriffen.

- 25 Ein im Vergleich hierzu gemäß der DE-OS 28 42 396 bei 20 °C eloxierte vorher matte Aluminiumoberfläche hatte ein glänzendes Aussehen. Die nicht aluminieren Kontaktstellen zeigen eine für die Anwendung nicht tolerierbare Korrosion. Außerdem konnten selbst bei
30 dicken Aluminium-Schichten nur max. 3 bis 4 µm dicke Eloxalschichten erzeugt werden.

Beispiel 2

6 Brillengestelle aus Neusilber wurden in einem Aluminier-Elektrolyten - wie in Beispiel 1 angegeben - ca. 1 1/2
5 Stunden aluminisiert. Die mittlere Al-Schichtdicke am Brillenbügel und an der Brillenfassung betrug ca. 20 µm, dagegen im Zwickel an den Scharnieren 1 bis 3 µm.

Nach kurzem Beizen in verdünnter Natronlauge wurden die
10 Brillengestelle 1 bis 3 in einem Anodisierbad - wie in Beispiel 1 beschrieben - behandelt.

Im Gegensatz dazu wurden die Brillengestelle 4 bis 6 nach dem Beizen in einem Elektrolyten folgender Zusammensetzung
15 behandelt, wobei die Anodisierbedingungen von 1 bis 3 gewählt wurden:

30 l	entionisiertes Wasser
1,5 kg	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
20 90 g	NaCN

In beiden Fällen wurde eine Eloxalschichtdicke von ca. 10 µm erreicht; die Brillen waren bis auf das Aussehen der Zwickel an den Scharnieren gleich.

25 Während die Brillengestelle 1 bis 3 an den Scharnieren nach dem Einfärben der Eloxalschicht uneinheitlicher aussahen, vermittelten die Brillengestelle 4 bis 6 ein einheitliches optisches Aussehen. Daraus resultiert,
30 daß der Komplexbildner an der Phasengrenze zum Aluminium zu einer homogenen Oxidbildung beiträgt.

6 Patentansprüche

1 Figur

Patentansprüche

1. Verfahren zum Anodisieren von Aluminiumwerkstoffen und aluminiierten Teilen in wässrig, alkalischen
5 Phosphationen enthaltenden, Anodisierelektrolyten, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß auf den Aluminiumwerkstoff und aluminiierten Teilen in einem keine Formierschichten bildenden
Anodisierbad, enthaltend pro Liter 10 bis 200g Tri-
10 natriumphosphat oder Trikaliumphosphat, bei Temperaturen von 0 bis 15 °C unter Durchleiten von CO₂-freier oder CO₂-armer Luft eine 10 bis 20 µm dicke Aluminium-oxidschicht ohne Glanzeffekt erzeugt wird.
- 15 2. Verfahren 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 das Anodisierbad mit Gleichstrom oder Impulsstrom betrieben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h
20 g e k e n n z e i c h n e t , daß bei 0 bis 10 °C anodisiert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Anodisierbad
25 pro Liter 50 bis 150g Na₃PO₄ · 12 H₂O oder K₃PO₄ · 7 H₂O enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Bad außerdem
30 pro Liter 1 bis 20g eines Komplexbildners enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 5, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß das Bad pro Liter 1 bis 6g Natriumcyanid enthält.

15138

0090268

1/1

82 P 3096

