

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 127 774
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84104941.4

(51) Int. Cl.³: C 25 D 11/24

(22) Anmeldetag: 03.05.84

(30) Priorität: 03.05.83 ES 522048

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.12.84 Patentblatt 84/50

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: Alvarez Sanchis, Elia Maria
Secretario Coloma 84
Barcelona(ES)

(72) Erfinder: Alvarez Sanchis, Elia Maria
Secretario Coloma 84
Barcelona(ES)

(74) Vertreter: Melzer, Wolfgang, Dipl.-Ing. et al,
Patentanwälte Dipl.-Ing. H. Mitscherlich Dipl.-Ing. K.
Gunschmann Dipl.-Ing. Dr.rer.nat. W. Körber Dipl.-Ing. J.
Schmidt-Evers Dipl.-Ing. W. Melzer Steinsdorfstrasse 10
D-8000 München 22(DE)

(54) Verfahren zum Schutz von anodisch oxidiertem Aluminium.

(57) Bei einem Verfahren zum Schutz von anodisierten Aluminium erfolgt die Passivierung der anodisierten Schicht in einer Lösung, die neben Kobalt- und Nickelionen Fluorderivate, wie z.B. Fluorid, Fluorborat oder Fluorsilikat enthält. Vorteilhaft sind ein Verhältnis Nickel: Kobalt von 1,0:0,1 bis 1,0:1,0. Die Lösung sollte einen pH-Wert zwischen 5,0 und 7,0 besitzen. Die passivierende Lösung sollte zweckmäßig eine Temperatur von 20°C bis 50°C aufweisen.

Dadurch wird neben der Vermeidung eines Grünstiches auch hoher Korrosionsschutz gegen Umwelteinflüsse erreicht.

EP 0 127 774 A2

Elia Maria Alvarez Sanchis
Secretario Coloma, 84
Barcelona
Spanien

Verfahren zum Schutz von
anodisch oxidiertem Aluminium

Bei der hier beschriebenen Erfindung handelt es sich um ein Verfahren zum Schutz von anodisch oxidiertem Aluminium durch eine metallhaltige Salzlösung, bei niedriger Temperatur.

In der Industrie, die Aluminium elektrolytisch oxidiert, wird zur Verbesserung der anodisierten Schicht eine Endbehandlung durchgeführt, die folgendermaßen aussehen kann:

- a) Verdichtung durch heißes Wasser bei einer Temperatur von vorzugsweise über 85° C,
- b) Passivierung durch chromsaure Salze,
- c) Überzug durch organische Stoffe, vorzugsweise Acrylharze.

Die Verdichtung durch heißes Wasser oder Dampf, die häufig angewendet wird, benötigt hohe Energiekosten und lange Verfahrenzeiten bis es zur Schließung der Poren in der anodisierten Schicht

1 kommt, die den Korrosionsschutz verbessern sollen.

Die gleichen hohen Kosten entstehen bei der Verwendung von Acrylharzen als Schutzüberzug, da diese bei einer
5 Temperatur von ca. 180° C getrocknet werden müssen.

Die Passivierung in Lösungen mit Chromaten hat den Vorteil, daß bei niedrigeren Temperaturen gearbeitet werden kann. Sie verändert aber nachteilig den dekorativen
10 Aspekt der Aluminiumprofile. Ebenfalls ist es Stand der Technik Metallsalze wie Nickelfluorid zu verwenden, um einen hochwertigen Schutz der anodisierten Schicht herzustellen. Obwohl diese Lösungen bei Temperaturen zwischen 20° C und 42° C zur Anwendung kommen und deshalb eine bedeutende Energiekostensparnis darstellen,
15 haben sie den Nachteil, daß das anodisierte Aluminium durch diese Behandlung einen "Grünstich" erhält und dadurch das dekorative natürliche Aussehen verliert.

20 Zweck der vorliegenden Erfindung ist die Verhinderung des sogenannten "Grünstiches", der durch die Verwendung von Nickelfluorid als Passivierungsmittel hervorgerufen wird und um den natürlichen dekorativen Effekt des anodisierten Aluminiums beizubehalten, wobei gleichzeitig ein hoher
25 Korrosionsschutz gegen Umwelteinflüsse, der als "Hochqualität" bezeichnet werden kann, erreicht wird. Unter "Hochqualität" wird eine schmutzfreie Oberfläche verstanden, die keine unnatürlichen Farben wie den "Grünstich" zeigt, und nach der ISO-Norm 3210 einen Schutz gegen
30 Korrosion aufweist, dessen Höchstgewichtsverlust auf 30 mg/dm² festgelegt wurde.

Es wurde festgestellt, daß der Grünstich, der durch die Verwendung von Nickelsalzen in Gegenwart der Anionen, wie
35 Fluorid, Fluoborat und Fluosilikat entsteht, verhindert werden kann, sofern eine Mischung von Nickel und Kobalt-

- 1 salzen in wässrigen Lösungen bei Temperaturen unter
50° C verwendet wird.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Ver-
fahren, in dem Nickel mit Kobalt als Kation in Gegen-
wart der Anionen, wie Fluorid, Fluoborat und Fluorsili-
kat u.s.w. in Lösung verwendet wird. Es können auch
Sulfate der metallhaltigen Salze verwendet werden, aber
immer in Verbindung mit Fluor-Derivaten.

10

Die Grundlage der Erfindung ist, daß die Konzentrationen
der Kationen Nickel und Kobalt in einem Verhältnis zu-
einander gehalten werden müssen, damit die hervorragende
Qualität des Schutzes der anodisierten Schicht erhal-
15 ten bleibt und gleichzeitig das Auftreten unerwünschter
Farbtöne, wie "Grünstich" verhindert wird.

Die Wirksamkeit der Produkte wurde wie folgt bestimmt.

- 20 Ein entfettetes und gebeiztes Aluminiumblech wurde in
einem Elektrolyt von 190 g/l Schwefelsäure bei einer
Temperatur von 19° C mit Gleichstrom 40 Minuten lang
bei einer Stromdichte von 1,5 A/dm² anodisiert. Um die
erhaltene anodisierte Schicht zu schützen, wurden die
25 Aluminiumbleche anschließend in eine Lösung von ver-
schiedenen chemischen Produkten 12 Minuten bei einer
Temperatur von 30° C eingetaucht.

- 30 Nach der Trocknung der erhaltenen Passivierungsschicht,
wurde der Gewichtsverlust nach der Norm ISO 3210 be-
stimmt.

- 35 Gleichzeitig wurden Farbtonvergleiche mit einer unter
gleichen Bedingungen anodisierten aber während 60 Minu-
ten in 95° C heißem Wasser verdichteten Musterteil durch-
geführt.

- 1 Die Trocknung des anodisierten und in der Passivierungs-
 lösung behandelten Aluminium kann durch eine Behandlung
 von 5 Minuten in kochendem Wasser oder während 48 h
 Lagerung bei Lufttemperatur von 20° C bis 30° C erreicht
 5 werden. Es können auch Warmlufttrocknungsgeräte verwen-
 det werden.

	Verwendetes chem. Produkt	Gewichtsverlust nach ISO 3210	Aussehen
10	Nickelfluorid	9,8 mg/dm ²	Grünstich
	Kobaltsulfat	455,7 mg/dm ²	Naturton
	Nickelazetat	137,3 mg/dm ²	"
	Kobaltfluorid	252,0 mg/dm ²	Rosa
	Kobaltazetat	160,2 mg/dm ²	Naturton
15	1,00 Teil Nickelfluorid 0,25 Teile Kobaltazetat	9,5 mg/dm ²	"
	1,00 Teil Nickelfluorid 0,50 Teile Kobaltazetat	14,0 mg/dm ²	"
	Nickelfluorborat	8,7 mg/dm ²	Grünstich
20	Nickelfluorsilikat	21,4 mg/dm ²	Grünstich

Die erhaltenen Ergebnisse lassen folgende Feststellung zu:

- a) Nur in Gegenwart von Kobaltsalzen gewährt Nickelfluo-
 25 rid, ohne das natürliche Aussehen des anodisierten und
 passivierten Aluminium zu verändern, einen hervor-
 ragenden Schutz, der als "Hochqualität" bezeichnet wer-
 den kann;
- b) das Verhältnis zwischen dem Kation Nickel und
 30 Kobalt muß 1:0,1 bis 1:1 vorzugsweise 1:0,35 sein;
- c) als Anion sind Fluorderivate wie Fluoborat, Fluorsili-
 kat Fluor, u. s. w. unerlässlich.

35

Der Schutz des vorher anodisierten Aluminium durch die

- 1 wässrige Lösung wird bei Temperaturen zwischen 20°C
und 50°C sowie Eintauchzeiten zwischen 5 und 20 Minu-
ten erreicht, wobei der pH-Wert zwischen 5,0 bis 7,0
liegen soll und die Metallsalzkonzentration von mindes-
5 tens 0,02 mol/l bis höchstens 0,2 mol/l aufrechterhalten
werden muß.

Aluminium, das in Oxalsäure-Schwefelsäure bzw. Glyzerin-
Schwefelsäure anodisiert wurde, ergab ebenfalls, auch
10 bei Anodisierbadtemperaturen über 21°C , einen hoch-
wertigen Schutz durch die beschriebene Passivierungs-
lösung.

Um die vorherigen Ergebnisse zu verdeutlichen, wurden
15 einige Aluminiumblech-Muster von 5 x 10 cm Größe nach
folgendem Verfahren behandelt.

Die Aluminiumbleche wurden vor dem Anodisieren durch
ein alkalisches Entfettungsmittel gereinigt und an-
20 schließend mit einer Mischung von 4 % Ätznatron und
0,2 % Natriumchromat bei einer Temperatur von 55°C ge-
beizt. Anschließend wurden sie 10 Minuten in Salpeter-
säure und 1 min. in Flußsäure nachbehandelt, bevor sie
dem Anodisier- und Passivierungsprozess wie folgt unter-
25 worfen wurden:

Beispiel 1

Das Aluminiumblech-Muster wurde nach der bereits dargeleg-
ten Vorbehandlung unter folgenden Bedingungen anodisiert.
30

Elektrolyt:	190 g/l Schwefelsäure
Badtemperatur:	19°C
Stromdichte:	$1,5\text{ A/dm}^2$

35 Nach Herstellung einer 20 μm starken Anodisierschicht
und 5 Minuten Spülung unter laufendem Wasser wurde das

- 1 anodisierte Blech in eine Lösung von destilliertem
Wasser mit 6,1 g/l Nickelfluorid und 2,2 g/l Kobaltaze-
tat mit einem pH-Wert von 6,3 bei einer Temperatur von
30° C 12 Minuten eingetaucht. Nach dem Trocknen während
5 48 Stunden bei 25° C lag der Gewichtsverlust nach ISO
Norm 3210 bei 11, 8 mg/dm² und es konnte keine Farbton-
veränderung des Musters festgestellt werden.

Beispiel 2

- 10 Ein Aluminiumblech-Muster wurde unter folgenden Bedin-
gungen anodisiert:

Elektrolyt: 170 g/l Schwefelsäure
20 g/l Oxalsäure

- 15 Badtemperatur: 24° C

Stromdichte: 1,5 A/dm²

Nach Herstellung einer 20 µm starken Anodisierschicht
und anschließender Spülung mit fließendem Wasser, wurde
das Muster in folgende Lösung eingetaucht:

20

8,6 g/l Nickelfluoborat,
3,0 g/l Kobaltazetat.

- 25 Das Muster wurde 12 Minuten in dieser Lösung bei 30° C
und einem pH-Wert von 6,4 eingetaucht.

Nach einer Spülung von 5 Minuten in kochendem Wasser,
wurde der Gewichtsverlust des trockenen Aluminiumbleches
nach der ISO Norm 3210 mit 10,5 mg/dm² bestimmt.

30

Es konnten keine Änderungen des dekorativen Aussehens
des behandelten Bleches festgestellt werden.

35

1 Beispiel 3

Ein Aluminiumblech-Muster wurde unter folgenden Bedingungen anodisiert:

5

Elektrolyt: 170 g/l Schwefelsäure
20 g/l Glycerin
Temperatur: 24° C
Stromdichte: 1,5 A/dm²

10

Nach Herstellung einer 20 µm starken Anodisierschicht und 5 Minuten Spülung unter fließendem Wasser wurde das anodisierte Blech in eine Lösung getaucht, die folgende Produkte enthielt:

15

6,4 g/l Nickelazetat
3,1 g/l Kobaltazetat
2,1 g/l Amoniumfluorid

20

Der pH-Wert der Lösung wurde auf 6,1 eingestellt und nach einer Eintauchzeit von 15 Minuten bei 32° C mit anschließender Spülung von 5 Minuten in heißem Wasser wurde der Gewichtsverlust nach ISO 3210 mit 13,4 mg/dm² bestimmt.

25

Es wurde keine Änderung des natürlichen Farbtones im Vergleich mit einem in Heißwasser verdichtetem anodisierten Aluminiumblech festgestellt.

30

35

1

A N S P R Ü C H E

- 5 1. Verfahren zum Schutz von anodisiertem Aluminium,
g e k e n n z e i c h n e t durch
die Passivierung der anodisierten Schicht in einer
Lösung, die neben Kobalt- und Nickelionen Fluorderi-
vate wie z. B. Fluorid, Fluoborat oder Fluorsilikat,
10 enthält.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die verwendeten Mengen der Kobalt- und Nickelionen
15 ein Verhältnis Nickel:Kobalt von 1,0:0,1 bis 1,0:1,0
aufweisen.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t ,
20 daß die angegebene Lösung einen pH-Wert zwischen 5,0
und 7,0 hat.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t ,
25 daß die passivierende Lösung eine Temperatur von
20° C bis 50° C aufweist.

30

35