



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 213 331
A2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 86109418.3

⑤① Int. Cl.⁴: **B 32 B 15/20**
C 25 D 11/18, C 25 D 11/24

⑳ Anmeldetag: 10.07.86

③① Priorität: 06.08.85 DE 3528180

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.03.87 Patentblatt 87/11

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

⑦① Anmelder: **Baus, Heinz Georg**
Wartbodenstrasse 35
CH-3626 Hünibach-Thun(CH)

⑦② Erfinder: **Baus, Heinz Georg**
Wartbodenstrasse 35
CH-3626 Hünibach-Thun(CH)

⑦④ Vertreter: **Klose, Hans, Dipl.-Phys. et al,**
Kurfürstenstrasse 32
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑤④ **Bauteil aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung mit einer Hartoxidschicht sowie Verfahren zur Herstellung des Bauteiles.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Bauteil aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, das auf seiner Oberfläche eine Hartoxidschicht aufweist. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen eines derartigen Bauteiles. Die Hartoxidschicht soll eine verbesserte Abriebfestigkeit aufweisen und gegen einwirkende Medien, insbesondere Silikone, Klebstoffe oder Farben, eine verbesserte Resistenz aufweisen. Erfindungsgemäß weist die Hartoxidschicht ein Porenvolumen zwischen 5 bis 15 Prozent auf und ist im wesentlichen frei von Mikrorissen, ferner sind in der Hartoxidschicht Metallsalze absorbiert, wobei die Oberflächenrauigkeit zwischen 0,8 und 1 Mikrometer groß ist.

EP 0 213 331 A2

Anmelder: Heinz Georg Baus
Wartbodenstr. 35
CH-3626 Hünibach/Thun

Bauteil aus Aluminium oder einer Aluminium-
legierung mit einer Hartoxidschicht sowie
Verfahren zur Herstellung des Bauteiles

Die Erfindung betrifft ein Bauteil aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, das auf seiner Oberfläche eine Hartoxidschicht, und zwar insbesondere in einer Dicke zwischen 25 und 200 Mikrometern, aufweist. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Bauteiles.

Es sind Verfahren zur Hartanodisation bekannt, um Hartoxidschichten auf Bauteile aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen durch Anwendung geeigneter Elektrolyte und Arbeitsbedingungen zu erzeugen. In der Regel werden hierbei niedrige Elektrolyttemperaturen und höhere Stromdichten vorgegeben. So wird beispielsweise nach dem Hardas-Verfahren in Schwefelsäure mit Gleichstrom und überlagertem Wechselstrom gearbeitet, und zwar bei einer Spannung zwischen 20 und 60 Volt sowie einer Stromdichte von 5 bis 20 Ampère pro Quadratdezimeter. Es werden hierbei Schichtdicken zwischen 25 und 75 Mikrometern erzeugt. Nach anderen Verfahren, bei welchen beispielsweise auch Oxal-

säure zum Einsatz gelangt, können Schichtstärken bis etwa 200 Mikrometer und in besonderen Fällen auch noch darüber, erzeugt werden. In derartigen Hartoxidschichten sind, wenn Sie aus dem Elektrolyten genommen werden, feine Risse vorhanden. Ferner kann eine Zunahme der Risse beobachtet werden, wenn das Bauteil aus dem in der Regel kalten Elektrolyten herausgenommen wird und sich allmählich erwärmt. Derartige Mikrorisse sind sehr nachteilig für die Korrosionsbeständigkeit. Die chemische Beständigkeit einer hartanodisierten Oberfläche, insbesondere in Säuren, ist mäßig. Die vergleichsweise geringe chemische Beständigkeit, und zwar insbesondere bei Einwirkung von Silikon, Klebstoffen oder Säuren, stand dem Einsatz von Bauteilen mit hartanodisierter Oberfläche in vielen Fällen entgegen. Ferner entspricht die Abriebsfestigkeit, die Verschleißfestigkeit und die Härte nicht den immer höheren Anforderungen. Darüberhinaus konnte die Abnahme der Verschleißfestigkeit unter dem Einfluß von Korrosionseinwirkungen festgestellt werden, wobei schon nach einigen Tagen und Wochen nach der Herstellung aufgrund atmosphärischer Korrosion die Verschleißfestigkeit von hartanodisierten Oberflächen erheblich schlechter war als unmittelbar nach der Herstellung.

Aus dem Buch "die Oberflächenbehandlung von Aluminium", S. Wernick und R. Pinner, Eugen Leuze Verlag, Saulgau, Germany, 1969, Seiten 408 und 409 ist es bekannt, anodische Oxidüberzüge mit Nickel oder Kobaltlösungen zu dichten und gegebenenfalls zusätzlich mit Wachsen oder Ölen zu schützen. Diese Literaturstelle bezieht sich auf das Dichten anodischer Oxidschichten, die nach Standardverfahren hergestellt sind und nur eine geringe Schichtdicke bis höchstens 25 Mikrometern aufweisen. Beim Verdichten mit heißem Wasser oder einer heißen, wässrigen Lösung wird die Oxidschicht hydratisiert, wobei eine Umwandlung des Oxids in Böhmit stattfindet. Es erfolgt das Schließen der Poren, wobei die Salze in der Oxidschicht absorbiert werden und unter Bildung der Hydroxide hydrolysieren. Wesentlich ist, daß hierbei die Abriebsfestigkeit reduziert wird. Die Forderung nach einer hohen Abriebsfestigkeit steht folglich einem Verdichten der Hartoxidschicht nach den vorbekannten Dichtverfahren entgegen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Bauteil sowie die bekannten Hartanodisationsverfahren mit geringem Aufwand dahingehend weiterzubilden, daß eine verbesserte Abriebfestigkeit und / oder Korrosionsbeständigkeit erzielt werden. Ferner soll die Oxidschicht eine verbesserte Resistenz gegen einwirkende Medien, insbesondere Silikone, Klebstoffe, Säuren sowie Farben, aufweisen. Die Oberfläche bzw. die Hartoxidschicht soll reproduzierbar und wirtschaftlich vor äußeren Einflüssen geschützt werden.

Das erfindungsgemäße Bauteil ist dadurch gekennzeichnet, daß die Hartoxidschicht ein Porenvolumen zwischen 5 bis 15% aufweist, daß die Hartoxidschicht im wesentlichen frei von Mikrorissen ist und daß in der Hartoxidschicht Metallsalze absorbiert und zwar unter Bildung von Hydroxiden hydrolysiert sind und/oder daß die Hartoxidschicht eine Oberflächenrauheit zwischen 0,8 bis 1 Mikrometer, bevorzugt im wesentlichen 0,9 Mikrometer, aufweist. Das erfindungsgemäße Bauteil zeichnet sich durch eine hohe Abriebsfestigkeit und ferner durch eine überraschend gute chemische Beständigkeit aus. So werden vor allem Silikone, Klebstoffe, Säure oder Farben von der Hartoxidschicht nicht aufgenommen. Die Hartoxidschicht weist über ihre gesamte Stärke eine im wesentlichen gleichbleibende hohe Härte auf. Die Härte nach Vickers liegt, abhängig vom jeweiligen Aluminium oder der Aluminiumlegierung im Bereich zwischen 300 und 600 Kilopont pro qmm und insbesondere zwischen 400 und 500 Kilopont pro qmm. Der bisher unvermeidbare Abfall der Härte von innen nach außen um bis zu 100 Einheiten, insbesondere bei verdichteten Hartoxidschichten, wird überraschend vermieden. Die Oberflächenrauigkeit des erfindungsgemäßen Bauteiles liegt zwischen 0,8 und 1 Mikrometer, so daß eine Nachbearbeitung des derartigen Bauteiles nach der Herstellung entfallen kann. Die Korrosionsbeständigkeit ist überraschend gut, wobei in einem Salzsprühtest nach 192 Stunden praktisch noch keine Korrosionseinwirkungen festzustellen waren. Der Salzsprühtest wurde nach der Methode 811 der Federal Prüfverfahrensnorm Nr. 151 bzw. ASTM B 117 "Methode zur Salzsprühprüfung" einer 5%igen Salzsprühprüfung ausgeführt. Die Säurebe-

ständigkeit des erfindungsgemäßen Bauteils ist durch Tests mit Salpetersäure nachweisbar. Die Abriebsfestigkeit der Hartoxidschicht des erfindungsgemäßen Bauteiles ist gegenüber vorbekannten Hartoxidschichten bis zu 25% verbessert. Die Abriebsbeständigkeit wird nachgewiesen in Übereinstimmung mit der Methode 6192 der Federal Prüfverfahrensnorm Nr. 141, unter Verwendung von Scheiben CS-17 bei einer Belastung von 1000 g, wobei sich die Scheiben bei einer Lastspielzahl von 10 000 bei einer Geschwindigkeit von 70 U/min auf der Hartoxidschicht drehen. Bei dem erfindungsgemäßen Bauteil wurde ein Abrieb von etwa 30 mg ermittelt, während bei bekannten Hartoxidschichten Werte in der Größenordnung von 44 mg und darüber erreicht werden. Durch die erfindungsgemäß absorbierten Metallsalze, und zwar insbesondere Nickel- und/oder Kobaltfluorid, wird überraschend die Feuchtigkeitsaufnahme der Hartoxidschicht wesentlich reduziert, so daß auch für lange Gebrauchszeiten eine hohe Abriebsfestigkeit gegeben ist.

Es wird ferner erfindungsgemäß ein Verfahren derart vorgeschlagen, daß im Anschluß an die in an sich bekannter Weise durchgeführte Hartanodisation oder ein Verfahren zur Erzeugung einer vergleichbaren Oxidschicht in einem zweiten Verfahrensschritt das Bauteil in einem Elektrolyten, enthaltend Metallsalze, insbesondere Nickel- oder Kobalt-Fluoride, getaucht wird; im Rahmen dieser Erfindung können auch vergleichbare Metallsalze, insbesondere Sulfate oder Chloride zum Einsatz gelangen. Vorzugsweise erfolgt in einem dritten Verfahrensschritt eine Behandlung, insbesondere Tauchen oder Aufsprühen eines Konservierungsmittels, welches insbesondere wasserabstoßend ist. Besonders hervorragend haben sich für den zweiten Verfahrensschritt Nickelfluorid oder Kobaltfluorid erwiesen. Im Rahmen dieser Erfindung liegt der PH-Wert des Elektrolyten im zweiten Verfahrensschritt zwischen 6 bis 7. Die Metallsalze sind in dem Elektrolyten in einer Konzentration von 7 bis 12 Volumenprozent erfindungsgemäß enthalten.

Das gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Bauteil zeichnet sich durch eine erheblich verbesserte Korrosionsbeständigkeit sowie Abriebsfestigkeit aus, wobei die bei Abrieb-

tests durchgeführten Ergebnisse bis zu 25 % über den Werten von bisher bekannten Anodisationsverfahren liegen. Wird der Abriebtest (abrazer test) nach MIL-A-86 25 C (military norm) mit 10.000 Lastspielen durchgeführt, so wird ein Abrieb in der Größenordnung von lediglich 30 mg ermittelt; bei üblichen Harteloxal liegen die Werte bei 44 mg. Darüberhinaus wurde festgestellt, daß überraschend eine besondere Resistenz gegen Silikone, Klebstoffe, Säuren sowie Farben, insbesondere Stempelfarben, gegeben ist. Bisher hinterließen derartige Mittel auf der eloxierten Oberfläche unansehnliche und praktisch nicht zu entfernende Spuren. Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden somit neue Einsatzgebiete und Anwendungsmöglichkeiten für eloxierte Werkstücke geschaffen. So sei nur beispielhaft auf den Einsatz in Flugzeugen, und zwar insbesondere als Arbeitsplatten in der Bordküche usw., verwiesen. Verfärbungen der Oberfläche derartiger Platten infolge von übergelaufenen Fruchtsäften, Kaffee usw. stand bisher einem Einsatz von eloxierten Aluminiumplatten entgegen. Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es nunmehr möglich, auch und gerade in derart kritischen Anwendungsfällen Bauteile mit einer Hartoxidschicht setzen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Bauteile weisen darüberhinaus eine verbesserte Härte sowie Oberflächenrauigkeit zwischen 0,8 bis 1 Mikrometer, zweckmäßig 0,9 Mikrometer, auf.

Beim Behandeln mit einem Elektrolyten, der Metallsalze und ggfs. auch organische und anorganische Zusatzstoffe enthält, bildet sich auf der Oxidschicht eine Verfärbung, und zwar beispielhaft bei Nickel eine grüne Verfärbung. Eine solche Verfärbung ist in der Praxis unerwünscht. Erfindungsgemäß wird die Hartoxidschicht oder eine vergleichbare Oxidschicht durch die nachfolgende Behandlung versiegelt und imprägniert, wobei ein Porenverschluß erreicht wird. Es sei festgehalten, daß bei dem bisher üblichen Verdichten mit anderen Mitteln zwar ein Porenverschluß darüberhinaus aber eine Verminderung der Verschleißfestigkeit gegeben war. Erfindungsgemäß wurde erkannt, daß überraschend durch den dritten Verfahrensschritt die Verfärbung bzw. Farbschicht wieder entfernt werden kann. Es war für einen Fachmann nicht vorauszusehen, daß insgesamt die oben

aufgeführten Vorteile im Hinblick auf Abriebfestigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Resistenz erzielt werden. Es sei ausdrücklich festgehalten, daß für den dritten Verfahrensschritt kein üblicher Eloxalreiniger, also abrasives Mittel, zum Einsatz gelangt, sondern ein wasserabstoßendes Konservierungsmittel. Bekanntlich werden beispielsweise bei Gebäude- und Fassadenverkleidungen die anodisch erzeugten Oxidschichten gereinigt, sei es unmittelbar nach Erstellung des Gebäudes oder auch in geeigneten Reinigungsintervallen. Die hierzu vorgesehenen Reinigungsmittel gelangen in dem dritten Verfahrensschritt nicht zum Einsatz.

In einer besonderen Ausgestaltung wird der zweite Verfahrensschritt in einem Temperaturbereich zwischen 10° und 50° C, insbesondere zwischen 25 bis 35°C, durchgeführt. In diesem Verfahrensschritt erfolgt bei keinem oder auch nur geringen Energieeinsatz zur Heizung ein Porenverschluß der mikroporösen anodisch erzeugten Oxidschicht. Der zweite Verfahrensschritt kann mit oder alternativ auch ohne Stromzufuhr durchgeführt werden, wobei erfindungsgemäß eine Dauer zwischen 10 und 20 Minuten sich als zweckmäßig erwiesen haben. Es gelangen insbesondere Nickel- oder Kobaltsulfat und/oder Fluoride zum Einsatz, um einen Porenverschluß der Hartoxidschicht oder einer ähnlichen Oxidschicht des Werkstückes zu erhalten. In Verbindung mit dem dritten Verfahrensschritt wird in überraschender Weise gleichwohl eine hohe Abriebfestigkeit, Korrosionsbeständigkeit und hervorragende Resistenz gegen einwirkende Mittel, und zwar insbesondere Silikone, Klebstoffe, Säuren sowie Farbstoffe, erreicht.

In einer zweckmäßigen Ausgestaltung wird als ein insbesondere wasserabstoßendes Konservierungsmittel für den dritten Verfahrensschritt eine mineralöhlhaltige Lösung verwendet. Als Lösungsmittel gelangt im Rahmen dieser Erfindung Alkohol zum Einsatz. Die mineralöhlhaltige Lösung weist eine Dichte von 0,8 auf, ist farblos und reagiert neutral. Der Mineralölgehalt ist kleiner als 10 g pro Liter. Das Konservierungsmittel kann im Rahmen der Erfindung aus Mineralöl und in diesem gelöstes Wachs bestehen oder enthalten. So kann besonders zweckmäßig

auch in Heizöl gelöstes Wachs vorgesehen werden. Die Auftragung des wasserabstoßenden Konservierungsmittels auf das Bauteil erfolgt zweckmäßig durch Tauchen oder Aufsprühen, wobei im Rahmen der Erfindung nachfolgend eventuelle Beläge von der Oxidschicht abgewischt wird. So wird beispielsweise eine durch Nickel bedingte grünliche Verfärbung von der Hartoxidschicht entfernt. Das Konservierungsmittel wird zweckmäßig durch Tauchen oder Aufsprühen aufgebracht. Das Konservierungsmittel verhindert oder reduziert erfindungsgemäß die Feuchtigkeitsaufnahme, so daß auch für eine lange Zeitdauer die Verschleiß- bzw. Abriebsfestigkeit gewährleistet wird.

Zweckmäßig wird die Oxidschicht, also der an sich bekannte erste Verfahrensschritt, bei einer Überlagerung von Wechsel- und Gleichstrom erzeugt. Im Rahmen der Erfindung wird eine Stromdichte im Bereich zwischen 1 bis 10 Ampère pro Quadratdezimeter bei einer anfänglichen Spannung von 10 bis 60 Volt vorgegeben. Das Hochfahren der Spannung auf einen maximalen Endwert bis 100 Volt hat sich als besonders zweckmäßig erwiesen. Als Elektrolyt gelangt 10 bis 25 prozentige Schwefelsäure zum Einsatz. Ferner kann der Elektrolyt gegebenenfalls organische oder anorganische Zusatzstoffe enthalten.

Patentansprüche

1. Bauteil aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, das auf seiner Oberfläche eine Hartoxidschicht, uns zwar insbesondere in einer Dicke zwischen 25 und 250 Mikrometer aufweist,

dadurch gekennzeichnet, daß die Hartoxidschicht ein Porenvolumen zwischen 5 bis 15 Prozent aufweist, daß die Hartoxidschicht im wesentlichen frei von Mikrorissen ist, daß in der Hartoxidschicht Metallsalze absorbiert und zwar unter Bildung von Hydroxiden hydrolysiert sind, und/oder daß die Hartoxidschicht eine Oberflächenrauheit zwischen 0,8 bis 1 Mikrometer bevorzugt im wesentlichen 0,9 Mikrometer aufweist.

2. Bauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Härte der Hartoxidschicht über ihre gesamte Dicke im wesentlichen konstant ist und insbesondere zwischen 300 und 600 Kilopond pro Quadratmillimeter, vor allem zwischen 400 und 500 Kilopond pro Quadratmillimeter, groß ist.

3. Bauteil nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartoxidschicht einen wesentlich niedrigeren Anteil an hydratisierten Oxid aufweist als bei einer Verdichtungsbehandlung mit heißem Wasser oder Sattdampf, wobei eine hohe Abriebfestigkeit gegeben ist.

4. Verfahren zur anodischen Hartoxidation, wobei auf ein Bauteil aus Aluminium oder einer Legierung desselben zunächst eine Hartoxidschicht, insbesondere in einem Elektrolyt aus 10 bis 25 %iger Schwefelsäure sowie gegebenenfalls organischen und / oder anorganischen Zusatzstoffen, hergestellt wird, dadurch gekennzeichnet, daß in einem zweiten Verfahrensschritt, insbesondere durch Tauchen, eine Behandlung mit einem Elektrolyten, der Metallsalze enthält, erfolgt und/oder daß in einem dritten Verfahrensschritt eine Behandlung mit einem bevorzugt wasserabstoßenden Konservierungsmittel durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der für den zweiten Verfahrensschritt vorgesehene Elektrolyt Nickel- oder Kobaltfluoride oder vergleichbare Metallsalze (Fluoride, und ggfs. organische und / oder anorganische Zusatzstoffe enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Verfahrensschritt in einem Temperaturbereich zwischen 10 bis 50°C, bevorzugt zwischen 25 bis 35°C, durchgeführt wird und/oder daß das Bauteil in einem Zeitraum zwischen 10 und 20 Minuten in dem Elektrolyten getaucht wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt einen Ph-Wert zwischen 6 und 7 aufweist und/oder daß die Konzentration des Metallsalzes zwischen 7 bis 12 Volumenprozent beträgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß im dritten Verfahrensschritt das wasserabstoßende Konservierungsmittel durch Tauchen oder Aufsprühen auf die Oxidschicht aufgebracht wird und/oder daß als Konservierungsmittel eine mineralöhlhaltige Lösung zum Einsatz gelangt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein flüssiges Konservierungsmittel mit einer Dichte von näherungsweise 0,8 und mit im wesentlichen neutralem Ph-Wert zum Einsatz gelangt und / oder daß in einem Lösungsmittel Mineralöl in einer Konzentration von weniger als 10 g/l verwendet wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Konservierungsmittel ein insbesondere dünnflüssiges Mineralöl, bevorzugt Heizöl, und/oder in diesem gelöstes Wachs enthält.