

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87810276.3

(51) Int. Cl.³: **C 25 D 11/14**
C 22 C 1/10

(22) Anmeldetag: 30.04.87

(30) Priorität: 14.05.86 CH 1956/86

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.11.87 Patentblatt 87/47

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

(71) Anmelder: SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG

CH-3965 Chippis(CH)

(72) Erfinder: Timm, Jürgen
Schorenstrasse 4
D-7705 Steisslingen(DE)

(72) Erfinder: Paulet, Jean-François
Grabenstrasse 39
CH-8225 Siblingen(CH)

(72) Erfinder: Maier, Jörg
Bellebern 16
D-7707 Engen(DE)

(54) **Aluminiumlegierungs-Erzeugnisse mit gleichmässig grauer, lichtechter Oberfläche sowie Verfahren zu deren Herstellung.**

(57) Die Strangpressprofile oder Kaltwalzbleche bestehen aus einer Legierung aus 1.20 bis 1.60 % Eisen und 0.25 bis 0.55 % Mangan mit einem Gewichtsverhältnis von Eisen zu Mangan zwischen 2.8 und 5, bis 0.20 % Silizium, bis 0.30 % Kupfer, bis 5 % Magnesium, bis 0.10 % Chrom, bis 2 % Zink, bis 0.25 % Zirkonium, bis 0.10 % Titan, Rest Aluminium und gesamthaft bis 0.50 % anderen Elementen. Durch anodische Oxidation in einem Elektrolyt ist die Lichtreflektivität bei konstanter Legierungszusammensetzung bei Oxidschichten von 5 bis 30 µm zwischen 8 und 45 % einstellbar und liegt bei Oxidschichten von 10 µm unter 30 %.

Bei Verarbeitung der Legierung vom Guss zum Erzeugnis werden alle Behandlungstemperaturen unter 560°C gehalten, wobei die Verweildauer im Temperaturbereich zwischen 540 und 560°C höchstens 4 Stunden beträgt.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft Aluminiumlegierungs-Erzeugnisse in Form von Strangpressprofilen oder Kaltwalzblechen mit
5 gleichmässig grauer, lichtechter Oberfläche und einer durch anodische Oxidation in einem Elektrolyt erhaltenen Lichtreflektivität von höchstens 50 %. Zudem erfasst die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen dieser Erzeugnisse.

10 Zur Erzielung dekorativer Graufärbung von Aluminiumlegierungs-Erzeugnissen sind diverse Verfahren bekannt, welche von der anodischen Oxidation ausgehen und keine zusätzliche adsorptive Färbung benötigen. Der resultierende Farbton wird durch mehrere Verfahrensparameter bestimmt, insbeson-
15 dere durch die Elektrolytzusammensetzung, die angelegte Spannung, die Stromart, -dichte und -dauer sowie durch die Legierungszusammensetzung.

Eine vielfältige Gruppe stellen die zweistufigen elektroly-
20 tischen Färbeverfahren dar. Dabei wird in einer ersten Stufe in einem Schwefelsäure- oder Schwefelsäure-/Oxalsäurebad mittels Gleichstrom mit einer Dichte von 100 bis 200 A/m² eine Oxidschicht von etwa 20 µm Dicke erzeugt. Anschlies-
send wird in einer zweiten Stufe durch Wechselstrom mit ei-
25 ner Dichte von 10 bis 150 A/m² aus Metallsalzlösungen geeigneter Zusammensetzung Metallverbindungen am Porengrund der Oxidschicht festhaftend abgeschieden und damit eine dauerhafte und lichtechte Färbung erzeugt.

30 Eine weitere Gruppe von Verfahren zur Erzeugung lichtechter Graufärbungen besteht in der einstufigen Farbanodisation, bei welcher mittels Gleichstrom von 70 bis 800 A/m² Dichte in einem Spezialelektrolyten Oxidschichten mit natürlicher Eigenfärbung erzeugt werden. Der nebst der Legierungszusam-
35 mensetzung den Farbton bestimmende Elektrolyt besteht aus organischen Säuren, gegebenenfalls mit Zusätzen an Schwefelsäure. Als Werkstoffe werden zumeist Aluminiumlegierun-

gen vom Typ AlMn, AlMg und AlMgSi eingesetzt.

Bei ausgesuchten Legierungen und nach Einhaltung spezieller
Halbzeugfertigungsvorschriften lassen sich auch mit Stan-
5 dard-Anodisierverfahren dekorative Grautöne erzeugen. Diese
kostengünstigen und weitverbreiteten Anodisierverfahren ar-
beiten mit Gleichstrom von 80 bis 300 A/m² Dichte und be-
nützen einen Schwefelsäureelektrolyten, oftmals mit gerin-
gen Zusätzen an Carbonsäuren. Eine hierzu bekannte Alumi-
10 niumlegierung enthält 4.5 % Silizium und 0.5 % Magnesium.
Bei einer Stromdichte von 150 A/m² entsteht nach 40 Min.
eine Oxidschicht mit etwa 18 µm Dicke, welche eine mittel-
graue Eigenfarbe aufweist. Die Lichtreflektivität, als Mass
für den Grauton, beträgt 20 %. Nach einer Oxidationsdauer
15 von 60 Min. misst die Oxidschicht 27 µm und weist eine dun-
kelgraue Eigenfarbe mit 13 % Lichtreflektivität auf. Die
Reflektivität wurde hierzu mit einem LANGE UME 1-LFE 1-
Messgerät ermittelt.

20 Dieser Werkstoff neigt jedoch bei der Halbzeugfertigung --
Walzen oder Strangpressen -- zu übermäßigem Werkzeugver-
schleiss. Zudem ist die Einhaltung enger Farbton- und
Gleichmässigkeitstoleranzen recht schwierig.

25 Der Erfinder hat sich deshalb die Aufgabe gestellt, Alumi-
niumlegierungs-Erzeugnisse der eingangs genannten Art sowie
ein Verfahren zu deren Herstellung zu schaffen, welches mit
den üblichen Anodisierverfahren, ohne zusätzliche Färbestu-
fe, eine gleichmässige, strukturfreie, lichtechte, graue
30 Oberfläche von höchstens 50 % Lichtreflektivität ermög-
licht. Dabei soll mit einer konstanten Legierungszusammen-
setzung eine breite Palette von Grautönen herstellbar sein.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass die
35 Legierung aus 1.20 bis 1.60 % Eisen und 0.25 bis 0.55 %
Mangan mit einem Gewichtsverhältnis von Eisen zu Mangan
zwischen 2.8 und 5, bis 0.20 % Silizium, bis 0.30 % Kupfer,

bis 5 % Magnesium, bis 0.10 % Chrom, bis 2 % Zink, bis 0.25 % Zirkonium, bis 0.10 % Titan, Rest Aluminium und gesamthaft bis 0.50 % anderen Elementen besteht, wobei die Lichtreflektivität bei konstanter Legierungszusammensetzung bei Oxidschichten von 5 bis 30 μm zwischen 8 und 45 % einstellbar ist sowie bei Oxidschichten von 10 μm unter 30 % liegt.

Im Rahmen der Erfindung liegt auch ein Verfahren zum Herstellen dieser Aluminiumlegierungs-Erzeugnisse mit gleichmässig grauer, lichtechter Oberfläche und einer Lichtreflektivität von höchstens 50 % durch anodische Oxidation in einem Elektrolyt, welcher sich dadurch auszeichnet, dass bei der Verarbeitung einer Legierung, bestehend aus 1.20 bis 1.60 % Eisen und 0.25 bis 0.55 % Mangan mit einem Gewichtsverhältnis von Eisen zu Mangan zwischen 2.8 und 5 sowie bis 0.20 % Silizium, bis 0.30 % Kupfer, bis 5 % Magnesium, bis 0.10 % Chrom, bis 2 % Zink, bis 0.25 % Zirkonium, bis 0.10 % Titan, Rest Aluminium und gesamthaft bis 0.50 % anderen Elementen vom Guss zum Erzeugnis alle Behandlungstemperaturen unter 560°C gehalten werden und die Verweildauer im Temperaturbereich zwischen 540 und 560°C höchstens 4 Stunden beträgt.

Bevorzugt werden alle Behandlungstemperaturen, sowohl die im Zusammenhang mit Warmumformprozessen auftretenden, als auch die der Warmumformung vorgeschalteten, im für die Verarbeitung tiefstmöglichen Bereich gewählt und die Verweildauer bei Temperaturen oberhalb 300°C möglichst kurz gehalten.

Als günstig hat es sich erwiesen, den Eisengehalt der eingesetzten Legierung zwischen 1.30 und 1.50 %, das Gewichtsverhältnis von Eisen zu Mangan zwischen 3 und 4 und der Siliziumgehalt unter 0.08 % zu halten; dies ermöglicht gleichmässig dunkle Grautöne auch bei verhältnismässig geringen Oxidschichten.

Eine vorteilhafte Ausführung besteht darin, die anodische Oxidation unter Verwendung von Gleichstrom in einem Schwefelsäureelektrolyt mit 10 bis 25 Gew.-% Schwefelsäure und bis 5% Carbonsäuren durchzuführen.

5

Vor der anodischen Oxidation kann die Oberfläche der Aluminium-Werkstücke noch durch Schleifen, Bürsten, Polieren, Ätzen, Glänzen und Ähnlichem vorbehandelt werden.

10 Dank dieses erfindungsgemässen Verfahrens ist es nunmehr möglich, jene Kaltwalzbleche und Strangpressprofile herzustellen, welche -- ohne die Legierung variieren zu müssen -- bei Standard-Anodisierverfahren im Oxiddickenbereich von 5 bis 30 μm eine Grautonpalette von 8 bis 45 % Lichtreflek-
15 tivität abdecken und bei welchen bei einer Oxidschichtdicke von 10 μm die Lichtreflektivität unter 30 % liegt.

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter
20 Ausführungsbeispiele.

Beispiel 1

Aus einer Legierung mit 1.42 % Eisen, 0.44 % Mangan, 0.06 % Silizium und Rest Aluminium mit 0.07 % Verunreinigungen wurde ein rechteckiger Strang von 320 x 1080 mm² Querschnitt gegossen. Der konventionell gegossene Barren wurde beidseits 10 mm überfräst. Bei Verwendung von Hot Top- oder Magnetfeldkokillen könnte davon abgesehen werden. Der Barren wurde sodann auf 520°C angewärmt und ohne Haltezeit einem Warmwalzgerüst zugeführt und zu einer Platte von 8 mm Dicke gewalzt. Die mit einer Temperatur von 450°C austretende Platte wurde durch einen Wasserkasten geführt und auf eine Dicke von 1.0 mm kaltgewalzt. Nach einer Endglühung von 3 Stunden bei 320°C wies das Blech eine Zugfestigkeit R_m von 142 MPa, eine Streckgrenze $R_{p0.2}$ von 104 MPa und eine Dehnung A_5 von 40 % auf.

Bleche von 980 x 980 mm² wurden in einem Elektrolyten anodisch oxidiert. Das Bad enthielt 180 g Schwefelsäure und 10 g Oxalsäure pro Liter. Die Dichte des Gleichstroms betrug 150 A/m². Die Oxidschicht eines während 20 Minuten anodisch oxidierten Bleches misst 10 µm. Das Blech zeigt über die gesamte Oberfläche eine gleichmässige, mittelgraue Farbe. Die mit dem LANGE UME 1-LFE 1-Messgerät ermittelte Lichtreflektivität beträgt 21 %. Während 40 Minuten oxidierte Bleche weisen eine Oxidschicht von 20 µm Dicke auf. Die Lichtreflektivität der gleichmässig dunkelgrauen Oberfläche beträgt 12 %.

30 Beispiel 2

Aus einer Legierung mit 1.45 % Eisen, 0.43 % Mangan, 0.15 % Zirkonium, 0.05 % Silizium und Rest Aluminium mit 0.04 % Verunreinigungen wurde ein Rundbolzen von 200 mm Durchmesser gegossen. Der Bolzen wurde 2 mm tief überdreht und zum Strangpressen auf 490°C rasch angewärmt und ohne Haltezeit zu 3 Profilen mit je 140 mm² Querschnittsfläche verpresst.

Die Pressschweissnähte aufweisenden Stränge traten mit einer Temperatur von 540°C aus der Matrize und wurden mit bewegter Luft abgekühlt. Zugversuche ergaben eine Zugfestigkeit R_m von 160 MPa und eine Streckgrenze $R_{p0.2}$ von 85 MPa.

5

Strangabschnitte wurden in einem Bad mit 180 g Schwefelsäure und 10 g Oxalsäure pro Liter bei einem Gleichstrom mit einer Dichte von 200 A/m² anodisch oxidiert. Nach 13-minütiger Behandlung mass die Oxidschicht 9 µm. Die Reflektivität beträgt 20 %. Alle 3 Profile weisen eine gleichmässige, strukturfreie, mittelgraue Färbung auf. Farbunterschiede sind nicht zu erkennen.

10

Beispiel 3

15

Aus einer Legierung mit 1.48 % Eisen, 0.40 % Mangan, 1.2 % Magnesium, 0.05 % Silizium und Rest Aluminium mit 0.04 % Verunreinigungen wurde ein Rundbolzen von 160 mm Durchmesser gegossen. Der Bolzen wurde 3 mm tief überdreht und zum Strangpressen auf 380°C rasch angewärmt und nach einer Haltezeit von einer Stunde zu einem Rechteck-Profil mit 4 x 30 mm² Querschnitt mit einer Geschwindigkeit von 16m/Minute verpresst. Der Strang trat mit einer Temperatur von 460°C aus der Matrize und wurde an der Luft abgekühlt. Die Zugfestigkeit R_m betrug 215 MPa, die Streckgrenze $R_{p0.2}$ 106 MPa und die Bruchdehnung A_5 21 %. Nach einem Recken von 3 % wurde ein R_m von 220 MPa, ein $R_{p0.2}$ von 173 MPa und ein A_5 von 19 % gemessen.

20

25

Strangabschnitte wurden in einem Bad mit 180 g Schwefelsäure und 10 g Oxalsäure pro Liter bei einem Gleichstrom mit einer Dichte von 150 A/m² anodisch oxidiert. Nach 25-minütiger Behandlung mass die Oxidschicht 12 µm. Die Reflektivität beträgt 18 %.

30

Beispiel 4

Strangpressprofile aus dem Beispiel 2 wurden bei 25°C in einem wässrigen Bad mit 75 g Sulfosalicylsäure, 50 g Weinsäure und 5 g Schwefelsäure pro Liter bei einem Gleichstrom mit einer Dichte von 150 A/m² anodisch oxidiert. Die Oxidschichtdicke betrug nach 25-minütiger Behandlung 9 µm. Die Reflektivität der dunkelgrauen Oberfläche beträgt 12 %.

10 Beispiel 5

Strangpressprofile aus dem Beispiel 2 wurden bei 20°C in einem Bad mit 160 g Schwefelsäure und 20 g Glycerin pro Liter während 40 Minuten bei einer Gleichstromdichte von 15 150 A/m² anodisch oxidiert. Die Dicke der resultierenden Oxidschicht beträgt 22 µm, die Reflektivität 11 %.

Beispiel 6

20 Strangpressprofile aus dem Beispiel 2 wurden bei 20°C in einem Bad mit 200 g Schwefelsäure pro Liter während 20 Minuten anodisch oxidiert. Die Stromdichte alternierte mit einer Frequenz von 25 hz zwischen den beiden Niveaux 150 und 200 A/m² mit jeweils 20 ms Verweilzeit. Die resultierende Oxidschicht misst 12 µm und weist eine Reflektivität 25 von 16 % auf.

PATENTANSPRÜCHE

1. Aluminiumlegierungs-Erzeugnisse in Form von Strang-
pressprofilen oder Kaltwalzblechen mit gleichmässig
5 grauer, lichtechter Oberfläche und einer durch anodi-
sche Oxidation in einem Elektrolyt erhaltenen Lichtre-
fektivität von höchstens 50 %,

dadurch gekennzeichnet,

10

- dass die Legierung aus 1.20 bis 1.60 % Eisen und 0.25
bis 0.55 % Mangan mit einem Gewichtsverhältnis von Ei-
sen zu Mangan zwischen 2.8 und 5, bis 0.20 % Silizium,
bis 0,30 % Kupfer, bis 5 % Magnesium, bis 0.10 % Chřom,
15 bis 2 % Zink, bis 0.25 % Zirkonium, bis 0.10 % Titan,
Rest Aluminium und gesamthaft bis 0.50 % anderen Ele-
menten besteht, wobei die Lichtrefektivität bei kon-
stanter Legierungszusammensetzung bei Oxidschichten von
5 bis 30 μm zwischen 8 und 45 % einstellbar ist sowie
20 bei Oxidschichten von 10 μm unter 30 % liegt.

2. Verfahren zum Herstellen der Aluminiumlegierungs-Er-
zeugnisse nach Anspruch 1 mit gleichmässig grauer,
lichtechter Oberfläche und einer Lichtrefektivität von
höchstens 50 % durch anodische Oxidation in einem Elek-
trolyt, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Verarbei-
tung einer Legierung, bestehend aus 1.20 bis 1.60 % Ei-
sen und 0.25 bis 0.55 % Mangan mit einem Gewichtsver-
hältnis von Eisen zu Mangan zwischen 2.8 und 5 sowie
bis 0.20 % Silizium, bis 0.30 % Kupfer, bis 5 % Magne-
sium, bis 0.10 % Chrom, bis 2 % Zink, bis 0.25 % Zirko-
nium, bis 0.10 % Titan, Rest Aluminium und gesamthaft
bis 0,50 % anderen Elementen vom Guss zum Erzeugnis al-
le Behandlungstemperaturen unter 560°C gehalten werden,
wobei die Verweildauer im Temperaturbereich zwischen
540 und 560°C höchstens 4 Stunden beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Eisengehalt der eingesetzten Legierung zwischen 1.30 und 1.50 %, das Gewichtsverhältnis von Eisen zu Mangan zwischen 3 und 4 und der Siliziumgehalt unter 0.08 % liegen.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die anodische Oxidation unter Verwendung von Gleichstrom in einem Schwefelsäureelektrolyt mit 10 bis 25 Gew.-% Schwefelsäure und bis 5 % Carbonsäure durchgeführt wird.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	FR-A-2 119 077 (NIPPON LIGHT METAL)		C 25 D 11/14 C 22 C 1/10
A	FR-A-2 091 651 (ALUMINIUM CO. OF AMERICA)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 25 D 11/04 C 25 D 11/14 C 22 C 1/10
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18-06-1987	
		Prüfer VAN LEEUWEN R.H.	
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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			