

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 607 579 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93120288.1**

(51) Int. Cl.⁵: **C25D 11/08**

(22) Anmeldetag: **16.12.93**

(30) Priorität: **19.12.92 DE 4243164**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.07.94 Patentblatt 94/30

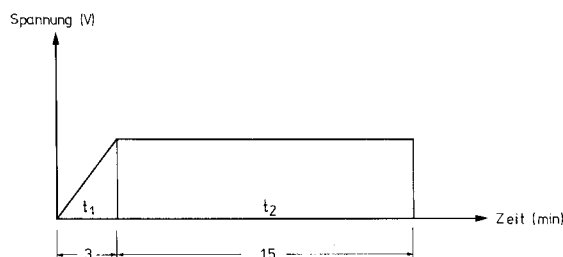
(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

(71) Anmelder: **Deutsche Aerospace Airbus GmbH**
Kreetslag 10
D-21129 Hamburg(DE)

(72) Erfinder: **Kock, Erich**
Gravelottestrasse 61
D-28211 Bremen(DE)
Erfinder: **Muss, Volker**
Bozener Strasse 7
D-28215 Bremen(DE)
Erfinder: **Matz, Christoph Dr.**
Ramakerweg 6
D-26129 Oldenburg(DE)
Erfinder: **De Wit, Fekko**
Manteuffelstrasse 46
D-28203 Bremen(DE)

(54) Verfahren zur anodischen Oxidation.

(57) Bei einem Verfahren zur anodischen Oxidation von Strukturelementen aus Aluminium- oder Magnesiumwerkstoffen in einem wässrigen Elektrolyten weist dieser Elektrolyt Phosphorsäure (H_3PO_4) und Schwefelsäure (H_2SO_4) zu etwa gleichen Bestandteilen auf. Die Konzentrationen beider Säuren im Elektrolyten liegt dabei vorzugsweise bei etwa 100 g/l, die Badtemperatur beträgt etwa 27°C, und die angelegte Spannung wird zunächst innerhalb eines Zeitraumes von etwa drei Minuten von Null auf einen Wert zwischen 15 und 20 Volt erhöht und anschließend für etwa 15 Minuten konstant gehalten.



EP 0 607 579 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur anodischen Oxidation von Strukturelementen aus Aluminium- oder Magnesiumwerkstoffen in einem phosphorsäurehaltigen wäßrigen Elektrolyten.

Ein derartiges Verfahren ist aus der DE 27 05 652 C2 bekannt geworden und wird vorzugsweise in der Luft- und Raumfahrttechnik zur Vorbehandlung von Strukturelementen aus Aluminium oder hochfesten Aluminiumlegierungen angewandt, die durch eine Klebung miteinander verbunden werden sollen oder die mit einer organischen, metallischen oder anorganischen Beschichtung versehen werden sollen. Die dabei auf der Werkstückoberfläche erzeugte Oxidhaut dient dazu, die Adhäsionseigenschaften dieser Oberfläche nachhaltig zu verbessern, wobei angestrebt wird, eine möglichst weiche, dünne, vor allem aber porige Oxidschicht zu erzeugen, durch die die wirksame Oberfläche vergrößert und eine möglichst große Zahl aktiver Zentren für die Ausbildung von adhäsiven Bindungen geschaffen wird.

Neben dem Anodisieren in phosphorsäurehaltigen wäßrigen Elektrolyten werden in der Praxis auch Anodisierverfahren zur Vorbehandlung von Werkstücken aus Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen eingesetzt, bei denen Elektrolyten auf der Basis von Chromsäure oder Schwefelsäure verwendet werden. Die bei diesen Verfahren erzeugten Oxidschichten können verdichtet werden und sind dann auch als alleiniger Korrosionsschutz geeignet.

Für Strukturelemente, die anschließend miteinander verklebt werden sollen, werden in der Regel entweder Elektrolyten auf der Basis von Chromsäure oder von Phosphorsäure verwendet. Das Chromsäureanodisieren hat dabei zwar den Vorteil, daß sich mit ihm hinsichtlich der Morphologie und der Schichtdicke der Oxidschicht nahezu optimale Oberflächen erzielen lassen, zugleich ist dieses Verfahren aber relativ komplex und zeitaufwendig in der Durchführung und in arbeitshygienischer und ökologischer Hinsicht problematisch, da das Arbeiten mit Chromsalzen und Chromsäure mit einem erhöhten Gesundheitsrisiko verbunden ist. Ferner muß dieses Verfahren bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden.

Diese Problematik wird bei der Verwendung phosphorsäurehaltiger Elektrolyten zwar vermieden, jedoch sind die beim Phosphorsäureanodisieren erzeugten Oxidschichten in der Regel mechanisch instabil und auf eine Ergänzung durch organische Beschichtungsstoffe angewiesen. Dies führt dazu, daß die mit diesen Verfahren vorbehandelten Werkstücke aus Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen bis zum Aushärten des für die nachfolgende Klebung verwendeten Primers nur berührungslos verarbeitet und inspiziert werden können.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs genannten Art so auszubilden, daß sich mit ihm eine dem Chromsäureanodisieren ähnliche optimale Oberflächenbeschaffenheit erzielen läßt, daß dabei aber zugleich eine wesentlich einfachere Handhabung, verkürzte Prozeßdauer und -kosten sowie einen wesentlich verbesserten Umweltschutz bietet.

Die Erfindung löst diese Aufgabe durch ein Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Patentanspruchs 1. Durch die erfindungsgemäß vorgesehene Verwendung eines Mischelektrolyten aus Phosphor- und Schwefelsäure wird dabei ein Verfahren geschaffen, mit dem sich auf Werkstücken aus Aluminium und dessen Legierungen Oxidschichten erzeugen lassen, die den mittels Chromsäureanodisieren erzielbaren Oxidschichten nicht nur hinsichtlich der Morphologie und Schichtdicke vergleichbar sind, sondern die zugleich eine gute Langzeitstabilität besitzen. Die mit dem Verfahren nach der Erfindung herstellbaren Oxidschichten zeichnen sich durch eine hohe Haftfestigkeit und Duktilität aus und weisen eine gute Korrosionsbeständigkeit auf. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß sich durch eine Variation der Prozeßparameter der gleiche Elektrolyt für die Erzeugung einer verdichteten Eloxalschicht, als Korrosionsschutz und für die Vorbehandlung bei einer nachfolgenden Beschichtung oder Klebung verwenden läßt. Es kann dabei in idealer Weise dem jeweils zu bearbeitenden Werkstoff angepaßt werden. Vorteilhafte Weiterbildungen des Verfahrens nach der Erfindung im Hinblick auf eine Optimierung der Prozeßparameter sind in den weiteren Ansprüchen angegeben.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden, wobei die Figur in einem Spannungs-Zeit-Diagramm den zeitlichen Ablauf des Anodisiervorgangs wiedergibt. Das für eine nachfolgende Klebung oder eine Beschichtung, beispielsweise mit einer organischen Substanz, vorzubereitende Werkstück aus einer hochfesten Aluminiumlegierung wird zunächst einem Reinigungs- und Aktivierungsschritt mit einem handelsüblichen Reinigungsmittel sowie einem oxidierenden sauren Bad, beispielsweise aus Salpetersäure (HNO_3) unterzogen, wobei es nach jedem dieser Schritte jeweils mit Wasser abgespült wird. Anschließend wird das Werkstück in einen wäßrigen Elektrolyten gebracht, der eine Konzentration von jeweils etwa 100 g/l Schwefelsäure (H_2SO_4) und Phosphorsäure (H_3PO_4) aufweist, so daß diese beiden Komponenten in einem Mischungsverhältnis von etwa 1 : 1 vorliegen. Die Badtemperatur beträgt etwa 27°C.

Das zu oxidierende Werkstück wird mit dem Pluspol einer Gleichstromquelle verbunden, während als Kathode eine Elektrode aus Reinalumini-

um, Blei oder einem hochlegierten Stahl verwendet wird.

Wie in der Figur dargestellt, wird die angelegte Spannung über einen Zeitraum von etwa drei Minuten (t_1) von Null auf einen Wert zwischen 15 und 20 Volt erhöht. Dieser Spannungswert wird anschließend für etwa 15 Minuten konstant gehalten, bevor die Spannung abgeschaltet wird. Das Werkstück wird dann dem Bad entnommen und der auf seiner Oberfläche verbleibende Rückstand des Elektrolyten wird innerhalb von etwa zwei Minuten abgespült.

die auf diese Weise erzeugte Oxidschicht besitzt eine Dicke von etwa 3 bis 3,5 Mikrometern, ist von hoher Duktilität und weist ein hohes Porenvolumen und damit eine Vielzahl aktiver Zentren für die Ausbildung adhäsiver Bindungen auf. Ein Salzsprühtest mit einer Auslagerung nach DIN 50021 bestätigt die gute Langzeitbeständigkeit dieser Schicht.

Im Rahmen der Erfindung ist es dabei selbstverständlich auch möglich, durch die Variation einzelner Prozeßparameter, wie Konzentration, Temperatur, Spannung oder Stromdichte eine für den jeweiligen Anwendungsfall optimale Konstellation zu erzeugen. Auch kann das in der Figur gezeigte Spannungs-Zeit-Profil durch ein entsprechendes auf den Werkstoff und die Prozeßparameter abgestimmtes Stromdichte-Zeit-Profil ersetzt werden. Neben Aluminium und dessen Legierungen kann es auch zur Vorbehandlung von Strukturelementen aus anderen Werkstoffen, beispielsweise Magnesium oder dessen Legierungen, verwendet werden.

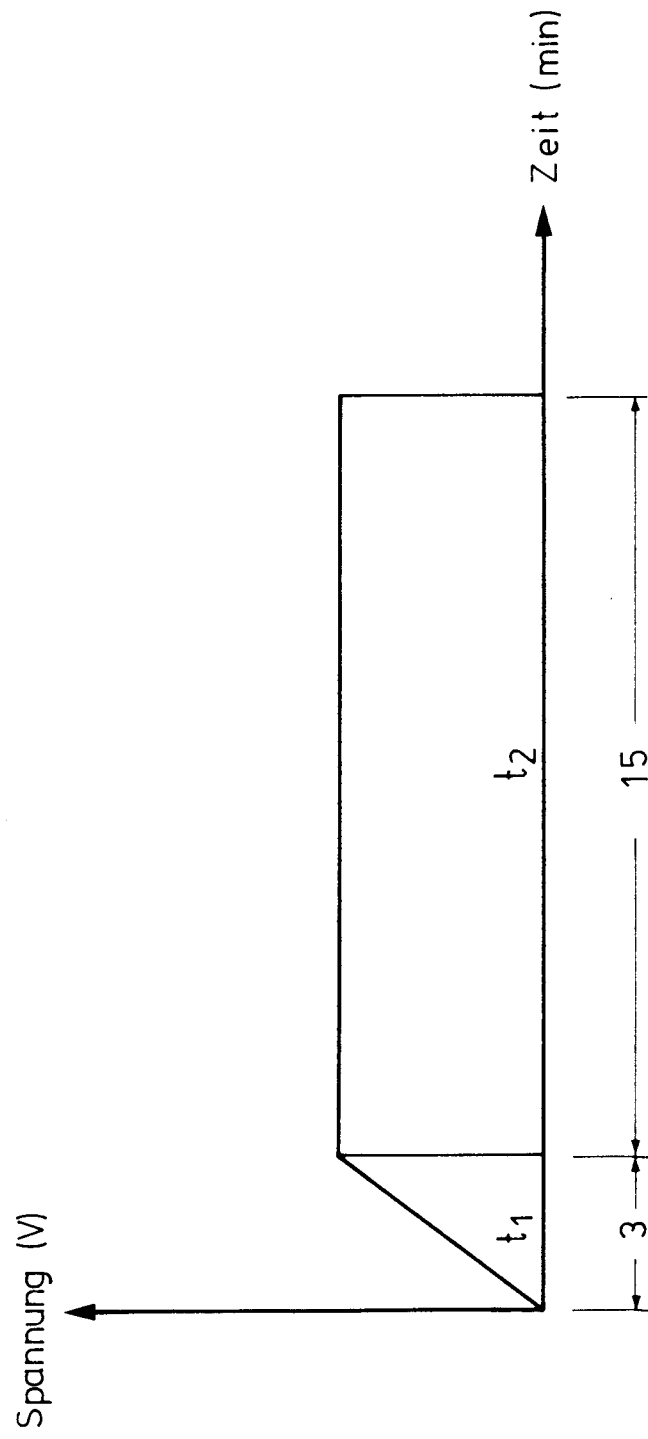
Patentansprüche

1. Verfahren zur anodischen Oxidation von Strukturelementen aus Aluminium- oder Magnesiumwerkstoffen in einem phosphorsäurehaltigen wäßrigen Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt einen Zusatz an Schwefelsäure (H_2SO_4) enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis von Phosphorsäure (H_3PO_4) und Schwefelsäure (H_2SO_4) etwa 1 : 1 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Phosphorsäure (H_3PO_4) und Schwefelsäure (H_2SO_4) jeweils etwa 100 g/l beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Elektrolyten bei etwa 27°C liegt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die angelegte Spannung zwischen 15 und 20 Volt liegt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Spannung über einen Zeitraum von etwa 15 Minuten annähernd konstant gehalten wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Spannung innerhalb eines Zeitraumes von etwa drei Minuten kontinuierlich von null Volt auf den konstanten Endwert erhöht wird.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 12 0288

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	DATABASE WPI Week 7824, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 78-43046A & JP-A-53 050 082 (NIPPON KEIKUNZOKU S) 8. Mai 1978 * Zusammenfassung *	1-6	C25D11/08
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 3, no. 142 (C-65)24. November 1979 & JP-A-54 120 249 (KOBE SEIKOSHO K.K.) 18. September 1979 * Zusammenfassung *	1-6	
X	FR-A-2 341 443 (POLYCHROME CORPORATION) * Seite 4, Zeile 21 - Zeile 37 *	1-4	
X	US-A-3 098 804 (WITTROCK) * Spalte 5; Tabelle 5 *	1-3,5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C25D B01D B41N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 4. Februar 1994	Prüfer Nguyen The Nghiep, N
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 Patentedokument, 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			