

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 732 426 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

18.09.1996 Patentblatt 1996/38(51) Int Cl.⁶: **C25D 11/04**(21) Anmeldenummer: **96810143.6**(22) Anmeldetag: **08.03.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

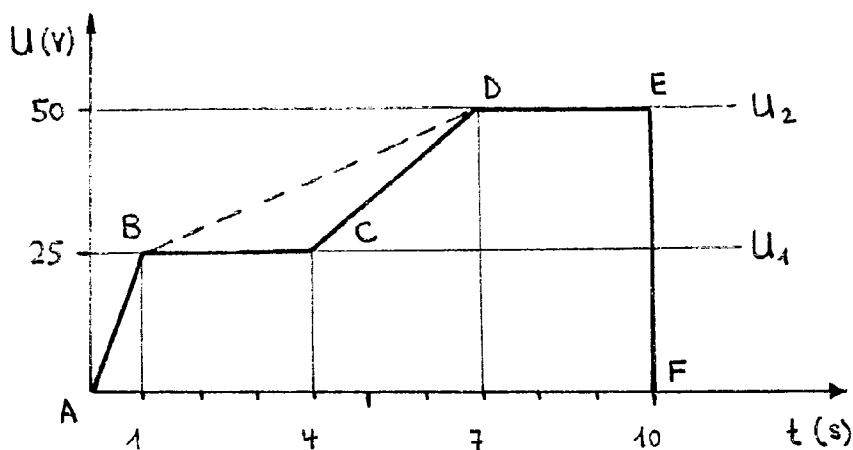
CH DE FR IT LI NL(71) Anmelder: **Alusuisse-Lonza Services AG****CH-8212 Neuhausen am Rheinfall (CH)**(30) Priorität: **16.03.1995 CH 749/95**(72) Erfinder: **Paulet, Jean-François****CH-8225 Siblingen (CH)**

(54) **Verfahren zur kontinuierlichen anodischen Oxidation von Bändern oder Drähten aus Aluminium**

(57) Bei einem Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht mit Porenstruktur auf der Oberfläche eines Bandes oder Drahtes aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung wird das Band oder der Draht kontinuierlich durch einen Elektrolyten geführt und gleichzeitig bei einer die gewünschte Schichtdicke erzeugenden Anodisierspannung unter porenbildenden Bedingungen anodisch oxidiert. Hierbei wird die Anodisierspannung in einem ersten Schritt zur Bildung einer feinen Porenstruktur auf einen ersten Wert (U_1) eingestellt und nach-

folgend in einem zweiten Schritt zur Bildung einer größeren Porenstruktur auf den zum Erreichen der gewünschten Schichtdicke erforderlichen Endwert (U_2) erhöht.

Mit dem Verfahren ist die Dicke der Oxidschicht unabhängig von der gewünschten Oberflächentopographie frei wählbar. Das Verfahren gestattet die Herstellung einer dicken Oxidschicht mit feiner Porenstruktur an deren Oberfläche, wodurch sowohl die Korrosionsbeständigkeit als auch die Haftung einer Beschichtung verbessert wird.

**Fig.3**

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht mit Porenstruktur auf der Oberfläche eines Bandes oder Drahtes aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung durch kontinuierliche Durchführung des Bandes oder Drahtes durch einen Elektrolyten und gleichzeitige anodische Oxidation unter porenbildenden Bedingungen bei einer die gewünschte Schichtdicke erzeugenden Anodisierspannung.

Zur Vorbereitung einer Aluminiumoberfläche für eine nachfolgende Beschichtung oder Verklebung ist es bekannt, Aluminiumbänder einer kontinuierlichen anodischen Oxidation in einem sauren Elektrolyten zu unterziehen. Diese Vorbehandlung ermöglicht bei strenger Einhaltung der Verfahrensparameter die Bildung einer Oxidschicht mit einer besonderen Porenstruktur, welche die Haftung sowie die Beständigkeit einer nachfolgenden Lackierung oder Verklebung gewährleistet.

Verfahren der eingangs genannten Art sind beispielsweise beschrieben in US-A-3714001, DE-A-2705651 und EP-B-0181173. Diese vorbekannten Verfahren ermöglichen die Bildung von Oxidschichten mit herkömmlicher Porenstruktur, wobei bei all diesen Verfahren die Abhängigkeit der Oxidschichtdicke von der Porenstruktur zu beachten ist. Die Erklärung hierfür liegt in den zwei sich konkurrenzierenden Vorgängen der Bildung und Rücklösung der Oxidschicht. Beispielsweise ist für die anodische Oxidation in Phosphorsäure die Porenstruktur zunächst von der Anodisierspannung und anschliessend von der Rücklösung der Oxidschicht abhängig; aus "The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys, 5th Edition, Vol.I, Seite 343, sind die folgenden, anhand von Fig. 1 erläuterten Verhältnisse bekannt:

Dicke der Sperrschicht:	10,4 Å/V
Zellendurchmesser A:	27,7 Å/V
Zellenwandstärke B:	7,4 Å/V
Porendurchmesser C:	12,9 Å/V
Porenabstand D:	14,8 Å/V

Die Herstellung einer feinen Porenstruktur ist demnach nur bei Anwendung einer niedrigen Anodisierspannung möglich, was das Verhältnis Bildungsgeschwindigkeit (G_1) : Rücklösungsgeschwindigkeit (G_2) derart beeinflusst, dass die Grenze des Schichtwachstums schnell erreicht wird. Es sei hier noch erwähnt, dass bei den bekannten kontinuierlichen Verfahren das Verhältnis $G_1 : G_2$ zur Sicherstellung einer genügenden Porenerweiterung durch Rücklösung der Oxidschicht ungefähr 1 ist. Da die effektive Zeitdauer der anodischen Oxidation bei einem kontinuierlichen Verfahren üblicherweise sehr kurz ist und ohne grosse Produktivitätseinbussen oder Aenderungen an der Produktionsanlage nicht beliebig verlängert werden kann, ergibt sich bei der Herstellung einer feinen Porenstruktur zwangsläufig eine geringe Schichtdicke mit den bekannten Nachteilen einer niedrigen Korrosionsbeständigkeit lackierter Aluminiumbänder sowie einer erhöhten Anfälligkeit gegen Filiformkorrosion.

Die Herstellung dickerer Oxidschichten in einer kurzen Zeit ist nur bei Anwendung höherer Anodisierspannungen möglich. In Analogie zum oben im Zusammenhang mit der Erzeugung einer feinen Porenstruktur dargelegten Sachverhalt führt die höhere Spannung zu einer groben Porenstruktur. Da hierbei der Porenabstand D zunimmt und die Porenerweiterung begrenzt ist, ist auch die Bildung zusätzlicher Verankerungspunkte an den Knotenpunkten von jeweils drei benachbarten Zellen gehemmt (vgl. Fig. 2 in Verbindung mit Fig. 1). Eine grobe Porenstruktur erweist sich insbesondere für Klebesysteme mit hoher Viskosität, wie sie beispielsweise Klebefolien aufweisen, als nachteilig. Trotz breiterer Poren dringt der Klebstoff nicht in die Poren ein, d.h. die Verankerung erfolgt unmittelbar an der Oberfläche der Oxidschicht. Für derartige Klebesysteme ist demzufolge eine grobe Porenstruktur nicht geeignet, da nur Schichten mit feiner Porenstruktur eine die Klebeverbindung deutlich verbessernde hohe Anzahl an Verankerungspunkten anbieten.

Mit den bisher bekanntgewordenen Verfahren ist es nicht möglich, durch anodische Oxidation in einem phosphorsäurehaltigen Elektrolyten dickere Schichten mit einer feinen Porenstruktur kontinuierlich herzustellen.

Angesichts dieser Gegebenheiten hat sich der Erfinder die Aufgabe gestellt, ein Verfahren der eingangs erwähnten Art zu schaffen, bei dem die Dicke der Oxidschicht unabhängig von der gewünschten Oberflächentopographie frei wählbar ist.

Zur Lösung der erfindungsgemässen Aufgabe führt, dass die Anodisierspannung in einem ersten Schritt zur Bildung einer feinen Porenstruktur auf einen ersten Wert eingestellt und nachfolgend in einem zweiten Schritt zur Bildung einer gröberen Porenstruktur auf den zum Erreichen der gewünschten Schichtdicke erforderlichen Endwert erhöht wird.

Spezielle und weiterbildende Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens sind Gegenstand von abhängigen Patentansprüchen.

Erfindungsgemäss wird die anodische Oxidation in zwei Stufen durchgeführt:

Stufe 1: Bildung einer feinen Porenstruktur durch anodische Oxidation bei niedriger Anodisierspannung, z.B. 25V/3s.

Stufe 2: Fortführung der anodischen Oxidation bei erhöhter Anodisierspannung, z.B. 50V/3s.

Während der Stufe 2 tritt eine Reorganisation der Porenstruktur ein, im Fachjargon Porenjoining oder Porenver-
einigung genannt: die während der Stufe 2 gebildete Porenstruktur ist gröber als die Porenstruktur von Stufe 1. Das
weitere Schichtwachstum ist durch die erhöhte Bildungsgeschwindigkeit infolge der höheren Anodisierspannung ge-
währleistet. Gleichzeitig werden die Poren der oberen fein strukturierten Schicht durch Rücklösung erweitert. Bedingt
durch den kleineren Porenabstand kann diese Porenerweiterung soweit fortschreiten, bis sich benachbarte Poren an
der Oberfläche der Oxidschicht unter Bildung krallenförmiger Oxidspitzen berühren.

Der erste Wert der Anodisierspannung liegt bevorzugt zwischen etwa 25 bis 75%, insbesondere bei etwa 50%,
des Endwerts.

Zur Gewährleistung einer möglichst progressiven Reorganisation der Porenstruktur erfolgt der Anstieg der Anodi-
sierspannung vom ersten Wert auf den Endwert zweckmässigerweise verhältnismässig langsam, vorzugsweise inner-
halb von etwa 2 bis 3 Sekunden. Eine schlagartige Erhöhung der Anodisierspannung ist nicht empfehlenswert, da eine
plötzlich auftretende Reorganisation der Porenstruktur eine Versprödung der Oxidschicht bewirken könnte, wodurch
eine spätere Delamination des lackierten oder verklebten Bandes nicht ausgeschlossen werden kann. Grundsätzlich
ist auch denkbar, dass die Anodisierspannung nach dem Erreichen des ersten Wertes ohne Haltezeit in den Anstieg
auf den Endwert übergeht.

Bevorzugt wird der Endwert der Anodisierspannung zumindest solange aufrechterhalten, bis die Bildungs- und
die Rücklösungsgeschwindigkeit der Oxidschicht gleich gross sind, wobei bei vorgegebener Durchlaufgeschwindigkeit
des Bandes bzw. des Drahtes durch den Elektrolyten die Zusammensetzung und die Temperatur des Elektrolyten
sowie die Anodisierspannung zweckmässigerweise derart gewählt bzw. eingestellt werden, dass das Gleichgewicht
zwischen Bildung und Rücklösung der Oxidschicht bei einer Schichtdicke zwischen etwa 250 und 1500 nm erreicht
wird. Die hierzu erforderliche Behandlungsdauer liegt bevorzugt zwischen etwa 4 und 30 Sekunden.

Die Verweildauer auf dem Endwert der Anodisierspannung liegt bevorzugt zwischen etwa 25 und 75%, insbeson-
dere bei etwa 50%, der gesamten Behandlungsdauer.

Zur Erzielung einer möglichst hohen Produktionsgeschwindigkeit wird die anodische Oxidation bevorzugt mit
Gleichstrom durchgeführt, wobei ein geeigneter Elektrolyt Phosphorsäure und/oder Schwefelsäure enthält.

Die erfindungsgemäss hergestellte Oxidschicht kann auf bekannte Weise durch Imprägnieren mit Korrosionsinhi-
bitoren, insbesondere mit Chromaten, Phosphaten oder Ceriumsalzen, nachbehandelt werden. Ebenso kann die Oxid-
schicht mit Hydratationsinhibitoren, insbesondere mit Phosphaten oder Phosphorsäurederivaten, imprägniert werden.

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung
eines bevorzugten Ausführungsbeispiels sowie anhand der Zeichnung; diese zeigt in

- Fig. 1 den Querschnitt durch zwei benachbarte Zellen einer Oxidschicht in schematischer Darstellung;
- Fig. 2 die verschiedenen Stufen der Bildung und Rücklösung einer anodischen Oxidschicht in schematischer Dar-
stellung;
- Fig. 3 ein Beispiel für den zeitlichen Verlauf der Anodisierspannung;
- Fig. 4 eine Raster-Elektronenmikroskop(REM)-Aufnahme der Bruchfläche einer nach dem erfindungsgemässen
Verfahren hergestellten Oxidschicht (Vergrösserung 50'000x);
- Fig. 5 eine REM-Aufnahme der Oberfläche einer nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Oxid-
schicht (Vergrösserung 50'000x);
- Fig. 6 den zeitlichen Verlauf der Anodisierspannung bei der Herstellung einer Oxidschicht mit einem Verfahren
nach dem Stand der Technik;
- Fig. 7 eine REM-Aufnahme der Bruchfläche einer nach dem zeitlichen Verlauf der Anodisierspannung nach Fig. 6
hergestellten Oxidschicht;
- Fig. 8 den zeitlichen Verlauf der Anodisierspannung bei Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens;
- Fig. 9 eine REM-Aufnahme der Bruchfläche einer nach dem zeitlichen Verlauf der Anodisierspannung nach Fig. 8
hergestellten Oxidschicht.

In Fig. 1 sind zwei benachbarte Zellen 12 einer Oxidschicht 10 dargestellt. Im Zentrum jeder Zelle 12 befindet sich
eine Pore 14. Die angegebenen Kenngrössen haben die folgende Bedeutung:

- A: Durchmesser der Zelle 12
- B: Wandstärke der Zelle 12
- C: Durchmesser der Poren 14

D: Abstand zwischen benachbarten Poren 14

Fig. 2a bis d zeigt verschiedene Stadien einer Oxidschicht 10 während ihrer Rücklösung. Hierbei findet entgegen der Wachstumsrichtung x der Oxidschicht 10 eine konische Erweiterung der Poren 14 statt. Diese führt zusammen mit der Rücklösung an der Oberfläche 16 der Oxidschicht 10 an den Knotenpunkten von jeweils drei aneinandergrenzenden Zellen zu pyramiden- bzw. krallenartigen Erhebungen 18, die später Verankerungspunkte für einen auf die Oberfläche aufgetragenen Klebstoff bzw. Lack bilden.

Fig. 3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Anodisierspannung bei erfindungsgemäßer Durchführung des Verfahrens. Hierbei erfolgt zunächst ein rascher Anstieg (AB) der Spannung innerhalb einer Sekunde auf die erste Stufe von 25V. Die Spannung von 25V wird während 3 Sekunden konstant gehalten (BC), nachfolgend innerhalb von 3 Sekunden auf 50V erhöht (CD) und anschliessend auf dieser höheren Spannung während 3 Sekunden konstant gehalten (DE). Nach einer Behandlungszeit von insgesamt 10 Sekunden fällt die Spannung rasch ab (EF). An Stelle einer ausgeprägten ersten Haltestufe (BC) kann die Anodisierspannung auch kontinuierlich von der ersten auf die zweite Stufe erhöht werden (BD). Die Zeitdauer der zweiten Behandlungsstufe (DE) hängt von der gewünschten Schichtdicke und der krallenförmigen Spitzenstruktur ab. Üblicherweise ist die gewünschte Oxidschicht nach etwa 3 Sekunden gebildet. Selbstverständlich gibt es viele Möglichkeiten, den gezeigte Spannungsverlauf zu erzeugen. Am einfachsten wird dies erreicht durch eine entsprechende Auslegung der Stromzuführungen oder durch die Geometrie der Anodisierzellen sowie der Kathoden. Die Ausbildung einer erfindungsgemäss hergestellten Oxidschicht ist in Fig. 4 und 5 deutlich zu sehen. Der dem Aluminiumband zugewandte untere Schichtbereich S zeigt eine grob ausgebildete Porenstruktur, währenddem die dem Elektrolyten zugewandte obere Schicht T eine feine Porenstruktur zeigt. Die sehr feine Porenstruktur mit zahlreichen krallenförmigen Spitzen ergibt sich auch aus der Betrachtung der Fig. 5.

Die nachstehenden Beispiele zeigen die Vorteilhaftigkeit des erfindungsgemässen Verfahrens.

Beispiel 1 (Stand der Technik)

Mit dem in Fig. 6 dargestellten zeitlichen Verlauf der Anodisierspannung wurde auf einem Aluminiumband kontinuierlich eine Oxidschicht unter den folgenden Bedingungen erzeugt:

Elektrolyt: H_3PO_4 / 150g/l / 65°C
 Bandgeschwindigkeit: 30m/min

Fig. 7 zeigt die mit dem Verfahren nach dem Stand der Technik erzeugte grobporige Oxidschicht.

Beispiel 2 (erfindungsgemäss)

Mit dem in Fig. 8 gezeigten zeitlichen Verlauf der Anodisierspannung wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 auf einem Aluminiumband kontinuierlich eine Oxidschicht erzeugt.

In Fig. 9 ist deutlich eine untere Schicht mit grober und einer obere Schicht mit feiner Porenstruktur erkennbar.

Beispiel 3

Mit den in den Beispielen 1 und 2 hergestellten Bändern wurde ein Aluminium/Polyäthylen/Aluminium-Verbund hergestellt und anschliessend die Haftfestigkeit zwischen der Aluminiumdeckschicht und dem Polyäthylenkern nach ASTM 1781 vor und nach Durchführung eines Essigsäure-Salzsäure-Tests nach (DIN 50021 ESS) mit einer Auslagerungsdauer von 1000 Stunden. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Verbund	Haftung Nmm/mm		Bruchbild
	Anfangswert	Nach 1000 Std.ESS	
A	120	125	100% Adhäsion
B	413	394	50% Adhäsion 50% Kohäsion
A Hergestellt mit Al-Band aus Beispiel 1			
B Hergestellt mit Al-Band aus Beispiel 2			

Die Ergebnisse zeigen deutlich die Vorzüge der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Oxidschicht.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung einer Oxidschicht mit Porenstruktur auf der Oberfläche eines Bandes oder Drahtes aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung durch kontinuierliche Durchführung des Bandes oder Drahtes durch einen Elektrolyten und gleichzeitige anodische Oxidation unter porenbildenden Bedingungen bei einer die gewünschte Schichtdicke erzeugenden Anodisierspannung, dadurch gekennzeichnet, dass die Anodisierspannung in einem ersten Schritt zur Bildung einer feinen Porenstruktur auf einen ersten Wert (U_1) eingestellt und nachfolgend in einem zweiten Schritt zur Bildung einer gröberen Porenstruktur auf den zum Erreichen der gewünschten Schichtdicke erforderlichen Endwert (U_2) erhöht wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Wert (U_1) der Anodisierspannung 25 bis 75%, vorzugsweise etwa 50%, vom Endwert (U_2) beträgt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Anstieg der Anodisierspannung vom ersten Wert (U_1) auf den Endwert (U_2) verhältnismässig langsam, vorzugsweise innerhalb von 2 bis 3 Sekunden, erfolgt.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Anodisierspannung nach dem Erreichen des ersten Wertes (U_1) ohne Haltezeit in den Anstieg auf den Endwert (U_2) übergeht.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Endwert (U_2) der Anodisierspannung zumindest solange aufrechterhalten wird, bis die Bildungs- und die Rücklösungsgeschwindigkeit der Oxidschicht gleich gross sind.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass bei vorgegebener Durchlaufgeschwindigkeit des Bandes bzw. des Drahtes durch den Elektrolyten die Zusammensetzung und die Temperatur des Elektrolyten sowie die Anodisierspannung derart gewählt bzw. eingestellt werden, dass das Gleichgewicht zwischen Bildung und Rücklösung der Oxidschicht bei einer Schichtdicke zwischen 250 und 1500 nm erreicht wird.
- 35 7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Gleichgewicht zwischen Bildung und Auflösung der Oxidschicht nach einer Behandlungsdauer von 4 bis 30 Sekunden erreicht wird.
- 40 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweildauer auf dem Endwert (U_2) der Anodisierspannung 25 bis 75%, vorzugsweise etwa 50%, von der gesamten Behandlungsdauer beträgt.
- 45 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die anodische Oxidation mit Gleichstrom durchgeführt wird.
- 50 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt Phosphorsäure und/oder Schwefelsäure enthält.
- 55 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidschicht durch Imprägnieren mit Korrosionsinhibitoren, insbesondere mit Chromaten, Phosphaten oder Ceriumsalzen, nachbehandelt wird.
- 60 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidschicht durch Imprägnieren mit Hydratationsinhibitoren, insbesondere mit Phosphaten oder Phosphorsäurederivaten, nachbehandelt wird.

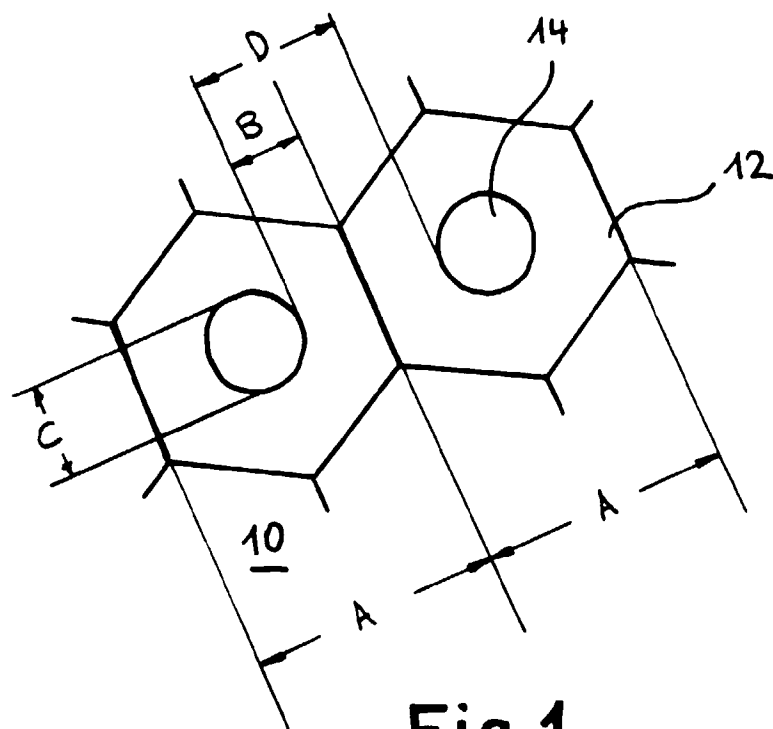


Fig. 1

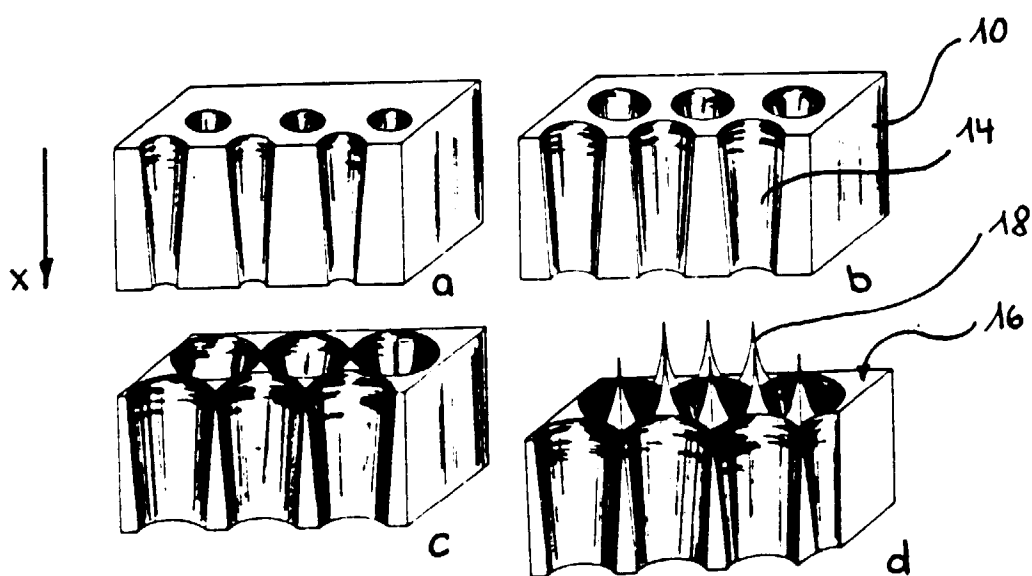


Fig. 2

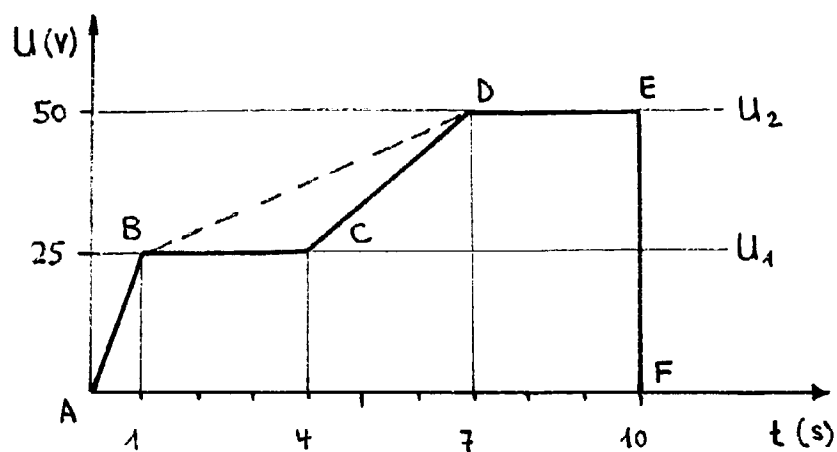


Fig.3



Fig.4

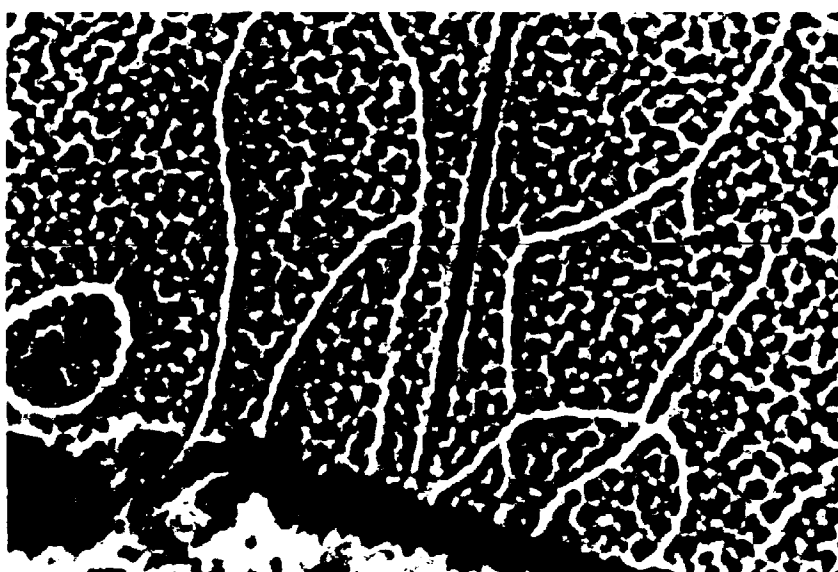


Fig.5

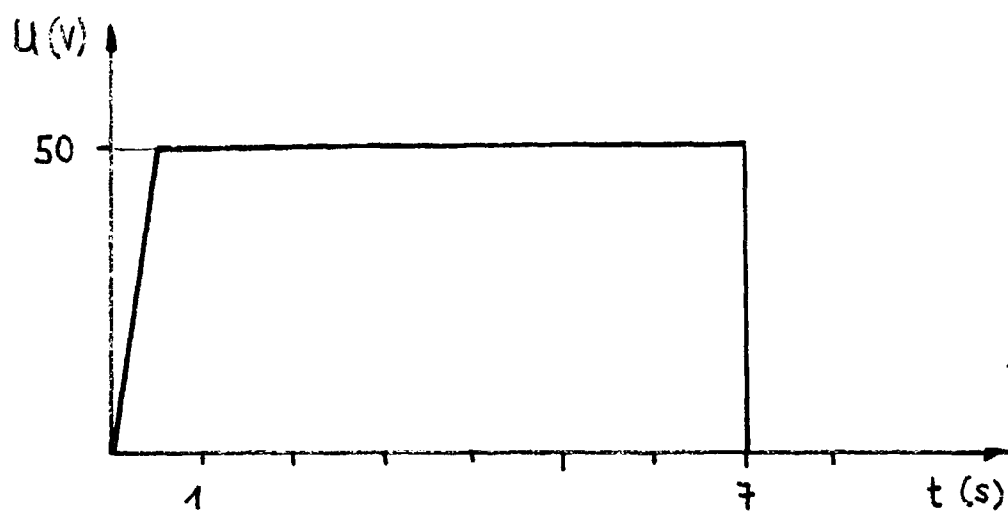


Fig. 6

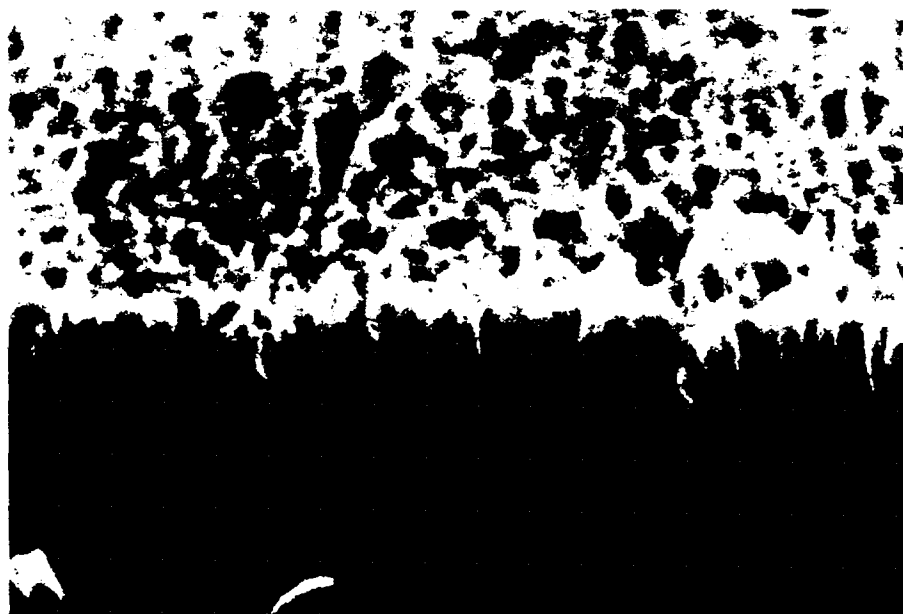


Fig. 7

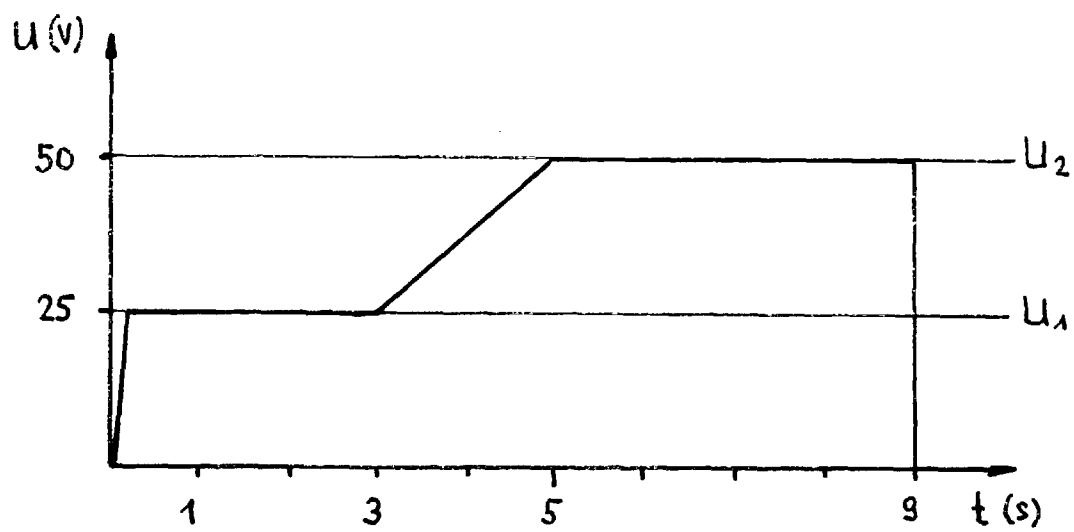


Fig. 8

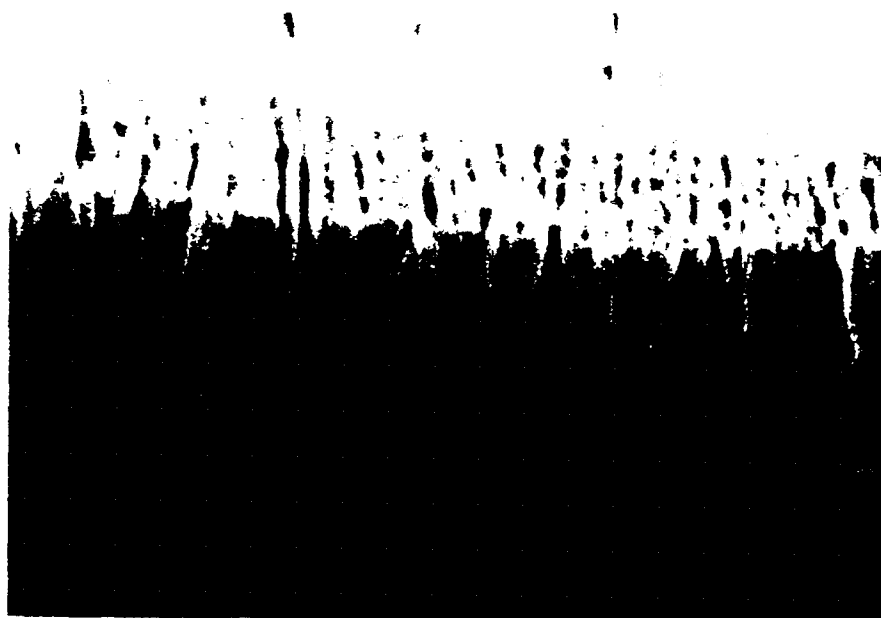


Fig. 9



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 81 0143

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US-A-1 771 910 (DUNSTAN BENGOUGH) 29.Juli 1930 * Seite 1, Zeile 34 - Zeile 46 *	1,2,9	C25D11/04
X	NL-A-8 600 207 (FOKKER BV) 17.August 1987 * Seite 8; Ansprüche 3,4 *	1,2,9	
A	US-A-5 078 845 (KUNUGIHARA) 7.Januar 1992		
A	EP-A-0 545 785 (DASSAULT-AVIATION) 9.Juni 1993		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		29.April 1996	
		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 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			

EPO FORM 1503 03.82 (P/M/C03)