

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 301 656 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:

26.01.2005 Patentblatt 2005/04

(21) Anmeldenummer: **01960487.5**

(22) Anmeldetag: **10.07.2001**

(51) Int Cl.7: **C25D 11/10**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2001/007932

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2002/004716 (17.01.2002 Gazette 2002/03)

(54) **VERFAHREN ZUR OBERFLÄCHENBEHANDLUNG VON ALUMINIUM ODER
ALUMINIUM-LEGIERUNGEN MITTELS ALKANSULFONSÄUREHALTIGEN FORMULIERUNGEN**

METHOD FOR TREATING THE SURFACES OF ALUMINIUM OR ALUMINIUM ALLOYS BY MEANS
OF FORMULATIONS CONTAINING ALKANE SULFONIC ACID

PROCEDE DE TRAITEMENT DE SURFACES DE PIECES EN ALUMINIUM OU EN ALLIAGES
D'ALUMINIUM A L'AIDE DE FORMULATIONS CONTENANT DE L'ACIDE ALCANESULFONIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(30) Priorität: **10.07.2000 DE 10033435**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.04.2003 Patentblatt 2003/16

(73) Patentinhaber: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder: **HESSE, Werner
67283 Obrigheim (DE)**

(74) Vertreter: **Isenbruck, Günter, Dr.
Isenbruck, Bösl, Hörschler, Wichmann, Huhn,
Patentanwälte
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
GB-A- 1 426 423

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no.
223 (C-133), 9. November 1982 (1982-11-09) & JP
57 126993 A (DAIWA KASEI KENKYUSHO:KK),
6. August 1982 (1982-08-06)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 301 656 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Aluminium oder Aluminium-Legierungen gemäß den Merkmalen des Anspruchs 1.

[0002] Blankes Aluminium überzieht sich an Luft sehr schnell mit einer sehr dünnen Oxidhaut, die ihm eine höhere Korrosionsbeständigkeit verleiht als nach seinem Normalpotential von -1,69V zu erwarten wäre. Die Korrosionsbeständigkeit kann durch Verstärken der natürlichen Oxidhaut nach chemischen oder elektrochemischen Verfahren noch erhöht werden. Die verstärkte Oxidschicht ist saugfähig, so daß sie sich mit wasserlöslichen Farbstoffen oder Farbstoffprecursoren einfärben läßt. Des weiteren bieten die Oxidoberflächen für Lackanstriche einen hervorragenden Haftgrund, und die Abriebfestigkeit von Werkstücken wird durch anodische Oberflächenoxidation erhöht.

[0003] Die Oberflächenoxidation der Aluminium-Oberfläche bzw. der Oberfläche von Aluminium-Legierungen kann auf chemischem Wege durch Tauchen der Werkstücke in Lösungen schwach angreifender Agentien oder durch Chromatieren und Phosphatieren erfolgen.

[0004] Im allgemeinen ist jedoch eine anodische Oxidation auf elektrochemischem Weg (Anodisierung, Eloxal-Verfahren) vorteilhafter, da so dickere Oxid-Überzüge erhalten werden als durch chemische Behandlung.

[0005] Am häufigsten verwendete Verfahren benutzen als Elektrolyte Schwefelsäure (S)-, Oxalsäure (X)- oder Chromsäure-Lösungen. Dabei wird beim Chromsäure-Verfahren ausschließlich Gleichstrom benutzt, während das Schwefelsäure- und das Oxalsäureverfahren sowohl mit Gleichstrom (GS- bzw. GX-Verfahren) als auch mit Wechselstrom (WS- bzw. WX-Verfahren) betrieben werden. Es ist auch möglich, ein Gemisch aus Schwefelsäure und Oxalsäure einzusetzen (GSX-Verfahren). Das ist deswegen von einer gewissen Relevanz, da das Gemisch bei höheren Badtemperaturen (22 - 24 °C) eingesetzt werden kann als auf reiner Schwefelsäure basierende Elektrolyte (18 - 22 °C). Die Schichtdicke der Oxidschicht beträgt bei diesen Verfahren etwa 10 bis 30 µm.

[0006] Bei niedrigen Temperaturen (bis ca. + 10 °C, bevorzugt 2 bis 3 °C), hohen Stromdichten (bis 2,5 A/dm²) und im allgemeinen geringen Schwefelsäure-Konzentrationen (bis ca. 10 gew.-%ig), gegebenenfalls im Gemisch mit Phosphorsäure, werden sehr harte, abriebfeste Oxidschichten erhalten (Hartanodisierung). Dabei kann eine Schichtdicke der Oxidschicht von >50 µm erreicht werden. Diese durch Hartanodisierung gewonnenen Werkstücke werden insbesondere für Aluminiumdruckgußteile, z.B. für den Motorenbau verwendet. Es gibt eine maximal erreichbare Schichtdicke, die beim GS-Verfahren beispielsweise ca. 45 µm beträgt. Bei dieser maximalen Schichtdicke ist Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiumoxids gleich seiner Bildungsgeschwindigkeit.

[0007] Daneben gibt es weitere spezielle anodische Oxidationsverfahren, z.B. die Beschichtung von Aluminium-coils (zur Dosenherstellung), die im allgemeinen durch Durchführen eines Aluminium-Bandes durch einen Schwefelsäure-Elektrolyten erfolgt. Dabei sind Schichtdicken von 2 bis 3 µm erwünscht.

[0008] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines gegenüber den klassischen Verfahren des Standes der Technik schnelleren Anodisierverfahrens für Aluminium oder Aluminium-Legierungen, welches zudem eine bessere Stromausbeute, das heißt, auch geringere Energieverluste durch Kühlung bewirken soll. Dieses Verfahren soll sowohl für eine Anodisierung mittels Tauchen geeignet sein als auch für eine kontinuierliche Anodisierung, z. B. von Bändern oder Drähten mittels einem elektrolytischen Durchzugsverfahren. Des weiteren soll das Verfahren bei einer Hartanodisierung die Erzielung größerer maximaler Schichtdicken ermöglichen, als dies mit den Verfahren des Standes der Technik, z.B. mit dem GS-Verfahren, möglich ist.

[0009] Diese Aufgabe wird gelöst ausgehend von einem Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Aluminium oder Aluminium-Legierungen durch anodische Oxidation des Aluminiums oder der Aluminium-Legierungen (Anodisierung) in einem Elektrolyten.

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Alkansulfonsäure und der weiteren Säure 3 bis 30 Gew.-% des Elektrolyten beträgt. Bevorzugt enthält der Elektrolyt 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% einer Alkansulfonsäure. Daneben kann der Elektrolyt weitere Säuren, insbesondere ausgewählt aus Schwefelsäure, Phosphorsäure und Oxalsäure, enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Elektrolyt neben einer Alkansulfonsäure Schwefelsäure. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein auf ausschließlich einer Alkansulfonsäure basierender Elektrolyt eingesetzt.

[0011] Der Einsatz von Alkansulfonsäuren bei der Oberflächenbehandlung von Aluminium oder Aluminium-Legierungen ist bereits aus dem Stand der Technik bekannt. Diese bekannten Verfahren betreffen jedoch im wesentlichen den Einsatz von Alkansulfonsäuren bei der elektrolytischen Metallsalzeinfärbung von Aluminium, worin eine Alkansulfonsäure als Additiv oder als Basis einer sauren Elektrolytlösung eingesetzt wird, und nicht den Einsatz von Alkansulfonsäuren bei der anodischen Oxidation (Anodisierung) von Aluminium oder einer Aluminium-Legierung.

[0012] So betrifft US 4,128,460 ein Verfahren zum Färben von Aluminium oder Aluminium-Legierungen durch Elektrolyse, umfassend die Anodisierung des Aluminiums oder der Aluminium-Legierungen mit üblichen Methoden und die anschließende Elektrolyse in einem Bad, das eine aliphatische Sulfonsäure und ein Metallsalz, insbesondere ein Zinn-, Kupfer-, Blei- oder Silbersalz, der Sulfonsäure enthält. Gemäß US 4,128,460 wird eine Erhöhung der Stabilität des Elektrolysebads durch eine erhöhte Oxidationsstabilität der eingesetzten Metallsalze und eine einheitliche Einfärbung

der Oberfläche des Aluminiums oder der Aluminium-Legierungen erreicht.

[0013] Auch die brasilianischen Anmeldungen BR 91001174, BR 9501255-9 und BR9501280-0 betreffen Verfahren zur Elektrotauchfärbung von eloxiertem Aluminium bei Einsatz von Elektrolyten und Metallsalzen, die sich hauptsächlich aus reiner Methansulfonsäure, Methansulfonaten des Zinns oder Kupfers oder Methansulfonaten des Nickels, Bleis oder anderen Salzen zusammensetzen. Gemäß dieser Anmeldungen werden so eine Erhöhung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der Lösung, Reduzierung der Zeit für die Färbung auf einfache Weise und mit zuverlässiger Kontrolle, Reproduzierbarkeit derselben Farbtöne und niedrige Betriebskosten erzielt.

[0014] Lediglich in BR 9501255-9 sind spezielle Reaktionsbedingungen für eine Anodisierung der Oberfläche von Aluminium offenbart, wobei der Einsatz von Methansulfonsäure als Additiv in einem auf Schwefelsäure basierenden Elektrolyten erwähnt wird. Methansulfonsäure wird darin in einer Menge von 10 Gew.-Teilen im Verhältnis zur Schwefelsäure, d.h. weniger als 2 Gew.-% des Elektrolyten, eingesetzt. Ein weiterer Hinweis auf den Einsatz von Alkansulfonsäuren im Anodisierschritt oder Vorteile eines solchen Einsatzes sind in BR 9501255-9 nicht offenbart.

[0015] Gemäß JP 57 126 993 wird der alkansulfonsäure-haltige Elektrolyt beim Färbeschritt eingesetzt. Gemäß der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, daß bei einem Einsatz von Alkansulfonsäuren als Basis des im Anodisierschritt eingesetzten Elektrolyten eine schnellere Anodisierung erfolgt als mit den Methoden des Standes der Technik. Das ist auch im Hinblick auf ein anschließendes elektrolytisches Färben der anodisierten Oberfläche entscheidend, da bei einem solchen zweistufigen Verfahren, umfassend eine Anodisierung und anschließende Färbung der anodisierten Oberfläche, die Anodisierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Sie ist, je nach Färbung der Oberfläche, 5- bis 50-mal langsamer als die anschließende Färbung. Durch eine Erhöhung der Geschwindigkeit des Anodisierschritts wird somit eine ökonomischere Durchführung des Verfahrens erreicht, da so höhere Durchsätze pro Zeiteinheit erzielt werden können.

[0016] Die Elektrolysezeit zur Erreichung einer für einen anschließenden Färbeschritt optimalen Aluminiumoxid-Schichtdicke von im allgemeinen 10 bis 30 µm, bevorzugt von 15 bis 25 µm beträgt im allgemeinen 5 bis 40 Minuten, bevorzugt 10 bis 30 Minuten, wobei die genaue Zeit unter anderem von der Stromdichte abhängig ist.

[0017] Des weiteren wirken Alkansulfonsäuren wesentlich weniger korrosiv auf die bei der Anodisierung gebildete Aluminiumoxid-Schicht als z.B. die üblicherweise eingesetzte Schwefelsäure. Somit ist es möglich, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren, insbesondere bei einer Hartanodisierung, größere Schichtdicken in kürzerer Zeit zu erzielen als mit den Verfahren des Standes der Technik.

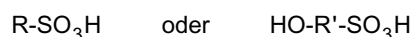
[0018] Ein weiterer großer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der deutlich geringere Energieverbrauch während des Anodisierens, da sich bei gleicher Stromstärke eine im Vergleich zum reinen Schwefelsäureelektrolyten deutlich geringere Spannung einstellt. Dies hat auch zur Folge, daß die notwendige Energie zum Kühlen des Anodisierbades deutlich geringer ist.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren ist sowohl für eine Anodisierung von Aluminium oder Aluminium-Legierungen mit dem Elektrotauchverfahren geeignet als auch für eine kontinuierliche Anodisierung, beispielsweise von Bändern, Rohren oder Drähten, mittels einem elektrolytischen Durchzugsverfahren, z.B. zur Herstellung von Aluminiumblech für die Dosenherstellung.

[0020] Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl mit Gleichstrom als auch mit Wechselstrom betrieben werden, bevorzugt wird das Verfahren mit Gleichstrom betrieben.

[0021] Neben der Alkansulfonsäure kann der Elektrolyt weitere Säuren enthalten, beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Oxalsäure. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält der Elektrolyt entweder als einzige Säure eine Alkansulfonsäure oder ein Gemisch aus Schwefelsäure und Alkansulfonsäure. Jeden falls muß der Elektrolyt 20 bis 100 Gew.-Teile einer Alkansulfonsäure und 80 bis 0 Gew.-Teile einer weiteren Säure ausgewählt aus Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Oxalsäure, wobei die Summe aus Alkansulfonsäure und Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Oxalsäure 100 Gew.-Teile beträgt und eine Konzentration von 3 bis 30 Gew.-% des Elektrolyten ausmacht enthalten. Besonders bevorzugt enthält der Elektrolyt 20 bis 90 Gew.-Teile einer Alkansulfonsäure und 80 bis 10 Gew.-Teile Schwefelsäure. Der Einsatz von Alkansulfonsäure als einzige Säure im Elektrolyten ist jedoch ebenfalls möglich.

[0022] Unter Alkansulfonsäuren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind aliphatische Sulfonsäuren zu verstehen. Diese können an ihrem aliphatischen Rest gegebenenfalls mit funktionellen Gruppen oder Heteroatomen, z.B. Hydroxygruppen, substituiert sein. Bevorzugt werden Alkansulfonsäuren der allgemeinen Formeln



eingesetzt.

[0023] Darin ist R ein Kohlenwasserstoffrest, der verzweigt oder unverzweigt sein kann, mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt ein unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, ganz besonders bevorzugt mit 1 Kohlenstoffatom, also Methansulfonsäure.

[0024] R' ist ein Kohlenwasserstoffrest, der verzweigt oder unverzweigt sein kann, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt ein unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei die Hydroxygruppe und die Sulfonsäuregruppe an beliebige Kohlenstoffatome gebunden sein können, mit der Einschränkung, daß sie nicht an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind.

[0025] Ganz besonders bevorzugt wird Methansulfonsäure erfindungsgemäß als Alkansulfonsäure eingesetzt.

[0026] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Aluminium und Aluminium-Legierungen anodisch oxidiert werden. Besonders geeignete Aluminium-Legierungen sind Legierungen des Aluminiums mit Silizium, Mangan, Zink, Kupfer und/oder Magnesium. Dabei können Silizium, Mangan, Zink, Kupfer und/oder Magnesium zu einem Anteil von 15 Gew.-% (Si), 4 Gew.-% (Mn), 5 Gew.-% (Zn), 5 Gew.-% (Cu) bzw. 5 Gew.-% (Mg) in der Legierung enthalten sein, wobei auch Gußlegierungen umfaßt sind.

[0027] Bei einigen Aluminium-Werkstoffen zeigt sich bei Verwendung von alkansulfonsäurehaltigen Elektrolyten eine Neigung zu Lochfraßkorrosion. In solchen Fällen ist ein kurzer Voranodisierschritt in schwefelsauren Elektrolyten vorteilhaft. Bei der anschließenden Anodisierung in einem alkansulfonsauren Elektrolyten schützt die dann schon gebildete Aluminiumoxid-Haut das Werkstück vor einem korrosiven Angriff. Im allgemeinen wird dieser Voranodisierschritt für eine Zeit von 3s bis 5 min., bevorzugt für 1 min. bis 3 min. durchgeführt.

[0028] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren, in welchem die anodische Oxidation zweistufig durchgeführt wird, umfassend:

- Voranodisierung des Aluminiums oder der Aluminium-Legierung in einem Elektrolyten, enthaltend Schwefelsäure als einzige Säure oder ein Gemisch aus Schwefelsäure und Oxalsäure;
- Oxidation in einem erfindungsgemäßen Elektrolyten enthaltend eine Alkansulfonsäure.

[0029] Die Verfahrensbedingungen der Voranodisierung entsprechen bevorzugt den Bedingungen der klassischen, aus dem Stand der Technik bekannten, GS- (Gleichstrom-Schwefelsäure) oder auch GSX (Gleichstrom-Schwefelsäure-Oxalsäure)-Elektrolyse.

[0030] Die anodische Oxidation (Anodisierung) wird bevorzugt bei Temperaturen von 0 bis 30°C durchgeführt. Wenn zu hohe Temperaturen angewandt werden, tritt eine unregelmäßige Abscheidung der Oxidschicht auf, die unerwünscht ist.

[0031] Im allgemeinen wird die Hartanodisierung, bei der dicke Oxidschichten mit geringer Porosität und somit eine hohe Härte und ein großer Schutz der Aluminium-Oberfläche erwünscht sind, bei tiefen Temperaturen von im allgemeinen 0 bis 5 °C, bevorzugt 0 bis 3 °C durchgeführt. Aufgrund der im Vergleich zu reiner Schwefelsäure weniger korrosiven Eigenschaft der Alkansulfonsäuren gegenüber Aluminiumoxid sind große Schichtdicken der Oxidschicht mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens von >30 µm, bevorzugt von 40 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 50 bis 80 µm in kürzeren Zeiten möglich als bei Einsatz von reiner Schwefelsäure als Basis des Elektrolyten. Diese durch Hartanodisierung erhaltenen Aluminiumoxid-Oberflächen werden im allgemeinen nicht für einen nachfolgenden Färbeschritt der Oberfläche eingesetzt.

[0032] Die erfindungsgemäße Anodisierung zur Gewinnung einer porösen Aluminiumoxid-Oberfläche, die besonders gut für eine anschließende Färbung der Oberfläche geeignet ist, wird im allgemeinen bei Temperaturen von 17 bis 30 °C, bevorzugt bei 18 bis 28 °C durchgeführt. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich gegenüber den Verfahren des Standes der Technik dadurch aus, daß es bei einer höheren Temperatur durchgeführt werden kann als die Verfahren des Standes der Technik. Üblicherweise werden bereits bei Temperaturen oberhalb von ca. 24 °C unbrauchbare, ungleichmäßige Oxidschichten erhalten, während das erfindungsgemäße Verfahren eine Durchführung bei Temperaturen bis 30 °C ermöglicht. Durch die Möglichkeit, das Verfahren bei erhöhten Temperaturen durchführen zu können, werden Energiekosten eingespart. Im allgemeinen ist eine Kühlung der Elektrolytlösung während der Anodisierung notwendig, da die Anodisierung exotherm ist. Mit dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bei Temperaturen von im allgemeinen 17 bis 30 °C werden, in Abhängigkeit von der Stromdichte und der Elektrolysezeit, Schichtdicken von 5 bis 40 µm, bevorzugt von 10 bis 30 µm erreicht.

[0033] Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Aluminiumoxid-Oberflächen erhalten, die optimal für eine nachfolgende Färbung geeignet sind, so daß gleichmäßig gefärbte Aluminiumoxid-Schichten erhalten werden können.

[0034] Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei einer Stromdichte von 0,5 bis 5 A/dm², bevorzugt 0,5 bis 3 A/dm², besonders bevorzugt von 1 bis 2,5-A/dm² durchgeführt. Die Spannung beträgt im allgemeinen 1 bis 30 V, bevorzugt 2 bis 20 V.

[0035] Neben der erfindungsgemäß eingesetzten Alkansulfonsäure oder einem Gemisch aus Alkansulfonsäure und Schwefelsäure enthält der Elektrolyt im allgemeinen Wasser und, falls erforderlich, weitere Zusätze wie Aluminiumsulfat.

[0036] Als Vorrichtungen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im allgemeinen alle bekannten Vorrichtungen geeignet, die zur Elektrotauchung oder zur kontinuierlichen anodischen Oxidation von Aluminium oder

Aluminium-Legierungen, z.B. mittels einem elektrolytischen Durchzugsverfahren, geeignet sind. Besonders bevorzugt werden Vorrichtungen aus Metallen, die gegen Alkansulfonsäuren beständig sind, oder Vorrichtungen, die mit Kunststoff, z.B. Polyethylen oder Polypropylen, ausgekleidet sind, eingesetzt.

[0037] Details des beanspruchten Verfahrens sind den nachstehenden Erörterungen zu entnehmen.

Schritt a)

[0038] Die Vorbehandlung des Aluminiums oder der Aluminium-Legierungen ist ein entscheidender Schritt, da sie die optische Qualität des Endproduktes bestimmt. Da die beim Anodisieren erzeugte Oxidschicht transparent ist und diese Transparenz auch beim Färbeprozess in Schritt c) erhalten bleibt, bleibt jeder Oberflächenfehler des metallischen Werkstückes bis zum Fertigteil sichtbar.

[0039] Im allgemeinen erfolgt die Vorbehandlung nach üblichen Verfahren wie mechanischem und/oder Elektropolieren, Entwaschen mit neutralen Tensiden oder organischen Lösungsmitteln, Glänzen oder Beizen. Anschließend wird im allgemeinen mit Wasser gespült.

[0040] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden in Schritt a) auch alkansulfonsäurehaltige Lösungen (z.B. beim Glänzen und Elektropolieren) eingesetzt. Bevorzugt eingesetzte Alkansulfonsäuren wurden bereits vorstehend für einen Einsatz im Anodisierschritt (Schritt b)) erwähnt. Besonders bevorzugt wird Methansulfonsäure eingesetzt.

Schritt b)

[0041] Schritt b) betrifft das erfindungsgemäße Anodisierverfahren, das sich an die Vorbehandlung des Aluminiums oder der Aluminium-Legierung anschließt. Dieses erfindungsgemäße Verfahren wurde vorstehend bereits ausführlich erläutert.

Schritt c)

[0042] Das Färben der Aluminiumoxid-Schicht geschieht durch die Aufnahme von organischen oder anorganischen Farbstoffen in die kapillarförmig ausgebildeten Poren der durch die Anodisierung in Schritt b) erhaltenen Oxid-Schicht

[0043] Gemäß der vorliegenden Erfindung können in Schritt c) im allgemeinen alle nach dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Einfärbung von anodisiertem Aluminium eingesetzt werden. Dabei unterscheidet man üblicherweise die chemische und die elektrolytische Einfärbung.

[0044] Bei der chemischen Einfärbung wird anodisiertes Aluminium oder Aluminium-Legierung in wässriger Phase mit geeigneten organischen oder anorganischen Verbindungen ohne Einwirkung von Strom eingefärbt. Organische Farbstoffe (Eloxalfarbstoffe, z.B. Farbstoffe aus der Alizarin-Reihe oder Indigo-Farbstoffe) haben dabei oftmals den Nachteil mangelnder Lichtechtheit. Anorganische Farbstoffe können bei einer chemischen Einfärbung durch Fällungsreaktionen oder durch Hydrolyse von Schwermetallsalzen in den Poren abgeschieden werden. Die dabei ablaufenden Prozesse sind jedoch schwer zu steuern, und es resultieren daher häufig Probleme mit der Reproduzierbarkeit, das heißt mit dem Erhalten gleicher Farbnuancen. Daher haben sich seit Längerem immer mehr die elektrolytischen Verfahren zum Einfärben von Aluminiumoxid-Schichten durchgesetzt.

[0045] Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt daher bevorzugt durch ein elektrolytisches Verfahren in einem metallsalzhaltigen Elektrolyten.

[0046] Die nach Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Aluminiumoxid-Schichten werden, mittels Gleich- oder Wechselstrom, bevorzugt mittels Wechselstrom, in einem metallsalzhaltigen Elektrolyten gefärbt. Dabei wird aus der Metallsalzlösung Metall am Porengrund der Oxidschicht abgeschieden. Durch die Anwendung von Salzen verschiedener Metalle und durch verschiedene Arbeitsbedingungen entstehen unterschiedliche Färbungen. Die erzielten Färbungen sind sehr lichtecht.

[0047] Geeignete Metallsalze sind im allgemeinen Salze ausgewählt aus Zinn, Kupfer, Silber, Kobalt, Nickel, Wismut, Chrom, Palladium und Blei oder Gemische zweier oder mehrerer dieser Metallsalze. Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Zinn-, Kupfer- oder Silbersalze oder Gemische davon eingesetzt.

[0048] Im allgemeinen werden die Sulfate der genannten Metalle eingesetzt, und es werden Elektrolytlösungen auf der Basis von Schwefelsäure eingesetzt. Dem Elektrolyten können zusätzlich Additive zugesetzt werden, zur Verbesserung der Streuung und Verringerung der Oxidation der eingesetzten Metallionen, z.B. der Oxidation von Zinn(II) zu unlöslichem Zinn(IV).

[0049] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält der Elektrolyt 20 bis 100 Gew.-Teile einer Alkansulfonsäure und 80 bis 0 Gew.-Teile Schwefelsäure, wobei die Summe aus Alkansulfonsäure und Schwefelsäure 100 Gew.-Teile beträgt und eine Konzentration von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 15 Gew.-% des Elektrolyten ausmacht. Ganz besonders bevorzugt enthält der Elektrolyt 100 Gew.-Teile einer Alkan-

sulfonsäure.

[0050] Für das Verfahren gemäß Schritt c) geeignete Alkansulfonsäuren wurden bereits vorstehend für den Einsatz in der Anodisierung (Schritt b)) offenbart. Besonders bevorzugt ist Methansulfonsäure.

[0051] Im Vergleich zu rein schwefelsauren Elektrolyten weisen Elektrolyte auf der Basis von Alkansulfonsäuren eine höhere elektrische Leitfähigkeit auf, bewirken eine schnellere Einfärbung, zeigen eine verringerte Oxidationswirkung, wodurch das Ausfallen von z.B. Zinn(IV)-Salzen aus einem Zinn(II)-Salz-haltigen Elektrolyten verhindert wird und der Zusatz von Additiven wie der umweltschädlichen Phenol- oder Toluolsulfonsäure nicht erforderlich ist.

[0052] Die Metallsalze werden im allgemeinen in einer Konzentration von 0,1 bis 50 g/l, bevorzugt von 0,5 bis 20 g/l, besonders bevorzugt von 0,2 bis 10 g/l, bezogen auf das eingesetzte Metall, im Elektrolyten eingesetzt.

[0053] Neben der entsprechenden Säure, bevorzugt Schwefelsäure oder einer Alkansulfonsäure oder einem Gemisch der beiden Säuren, und dem eingesetzten Metallsalz bzw. einem Gemisch mehrerer Metallsalze, enthält der Elektrolyt im allgemeinen Wasser und, falls erforderlich, weitere Additive wie Streuverbesserer. Insbesondere bei einem Einsatz von alkansulfonsäurehaltigen Elektrolyten ist der Zusatz von Additiven jedoch im allgemeinen nicht erforderlich.

[0054] Im allgemeinen beträgt die Elektrolysezeit in Schritt c) 0,1 bis 10 Minuten, bevorzugt 0,5 bis 8 Minuten, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Minuten, wobei die Elektrolysezeit von den eingesetzten Metallsalzen und der gewünschten Farbtiefe abhängt.

[0055] Üblicherweise wird die elektrolytische Färbung in Schritt c) bei Wechselstrom durchgeführt. Die Stromdichte beträgt im allgemeinen 0,1 bis 2 A/dm², bevorzugt 0,2 bis 1 A/dm². Die Spannung beträgt im allgemeinen 3 bis 30 V, bevorzugt 5 bis 20 V.

[0056] Es können alle für die elektrolytische Einfärbung von Aluminiumoxid-Schichten geeigneten Vorrichtungen verwendet werden.

[0057] Als Elektroden sind die üblicherweise in einem Verfahren zur elektrolytischen Einfärbung von Aluminiumoxid-Schichten geeigneten Elektroden wie Edelstahl-, oder Graphit-Elektroden geeignet. Es kann auch eine Elektrode aus dem abzuscheidenden Metall, z.B. Zinn, Silber oder Kupfer, eingesetzt werden.

[0058] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Goldfärbung der oxidierten Oberfläche des Aluminiums oder der Aluminium-Legierungen in einem Elektrolyten enthaltend Silber-salze, gegebenenfalls im Gemisch mit Zinn- und/oder Kupfersalzen erzielt. Solche goldgefärbten Aluminium-Werkstücke sind von besonderem Interesse zur Herstellung dekorativer Objekte, da die Nachfrage nach goldfarbigen Objekten aus Aluminium groß ist.

[0059] Bevorzugt werden diese goldfarbenen Aluminiumoxid-Oberflächen erhalten, indem das Färben in Schritt c) bei einer Konzentration eines Alkylsulfonats des Silbers, gerechnet als Ag⁺, von 2 bis 50 g/l, bevorzugt von 3 bis 20 g/l und einem Produkt aus Stromdichte und Spannung von 0,5 bis 10 AV/dm², bevorzugt von 1 bis 5 AV/dm² über einen Zeitraum von im allgemeinen 0,05 bis 4 Minuten, bevorzugt 0,3 bis 3 Minuten, durchgeführt wird. Eine genaue Beschreibung zur Herstellung von goldfarbenen Aluminiumoxid-Schichten ist der gleichzeitig eingereichten Anmeldung DE-A mit dem Titel "Verfahren zur Herstellung von goldfarbenen Oberflächen von Aluminium oder Aluminium-Legierungen mittels silberhaltigen Formulierungen" zu entnehmen.

Schritt d)

[0060] Die Nachbehandlung des im Anschluß an Schritt b) oder gegebenenfalls c) erhaltenen Werkstücks gliedert sich in 2 Schritte:

d1) Spülen

[0061] Um Badreste aus den Poren der Oxidschicht zu entfernen, werden die Werkstücke im allgemeinen mit Wasser, insbesondere mit fließendem Wasser gespült. Dieser Spülschritt schließt sich sowohl an Schritt b) als auch an Schritt c), wenn dieser durchgeführt wird, an.

d2) Nachdichten (Sealing)

[0062] Die Poren der erzeugten Oxidschicht werden im allgemeinen im Anschluß an Schritt b), falls Schritt c) nicht durchgeführt wird, oder im Anschluß an Schritt c), falls dieser durchgeführt wird, abgedichtet (Sealing), um einen guten Korrosionsschutz zu erhalten. Dieses Nachdichten kann durch ca. 30- bis 60-minütiges Tauchen der Werkstücke in kochendes, destilliertes Wasser erreicht werden. Die Oxidschicht quillt dabei, wodurch die Poren geschlossen werden. Das Wasser kann auch Zusätze enthalten. In einer besonderen Ausführungsform werden die Werkstücke statt in siedendem Wasser in gespanntem Wasserdampf von 4 bis 6 bar nachbehandelt.

[0063] Es sind weitere Verfahren zum Nachdichten möglich, beispielsweise durch Tauchen der Werkstücke in eine Lösung von leicht hydrolysierbaren Salzen, wobei die Poren durch schwerlösliche Metallsalze verstopft werden, oder

in Chromat-Lösungen, was vorwiegend für silizium- und schwermetallreiche Legierungen angewandt wird. Auch eine Behandlung in verdünnten Wasserglas-Lösungen führt zu einer Abdichtung der Poren, wenn die Kieselsäure durch nachträgliches Tauchen in Natriumacetat-Lösung ausgefällt wird. Des weiteren ist eine Abdichtung der Poren durch unlösliche Metallsilikate oder durch organische, wasserabstoßende Stoffe wie Wachse, Harze, Öle, Paraffine, Lacke und Kunststoffe möglich.

[0064] Bevorzugt erfolgt das Nachdichten jedoch mittels Wasser bzw. Wasserdampf

e) Rückgewinnung der eingesetzten Alkansulfonsäure und/oder ihrer Salze

[0065] Um Kosten zu sparen und aus ökologischen Gründen, können die eingesetzte Alkansulfonsäure und/oder ihre Salze zurückgewonnen werden. Diese Rückgewinnung kann sich an jeden Schritt, in dem eine Alkansulfonsäure eingesetzt werden kann, anschließen oder parallel zu diesen Schritten durchgeführt werden. Eine Rückgewinnung ist beispielsweise gemeinsam mit dem sich an Schritt b) und, falls dieser durchgeführt wird, Schritt c) anschließenden Spülschritt (d1)) möglich. Eine solche Rückgewinnung kann z.B. mittels elektrolytischer Membranzellen, durch Kaskadenspülung, oder durch einfache Aufkonzentration z.B. der Spüllösungen erfolgen.

[0066] Ein weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer Alkansulfonsäure in einem Verfahren zur anodischen Oxidation von Aluminium oder Aluminium-Legierungen (Anodisierung) zur Erhöhung der Geschwindigkeit der anodischen Oxidation. Dadurch ist es möglich, eine schnellere Aluminiumoxidabscheidung zu erreichen als mit den Verfahren des Standes der Technik. Des weiteren können bei einer Hartanodisierung durch die Verwendung von Alkansulfonsäuren als Basis des Elektrolyten in kürzerer Zeit dickere Schichten erhalten werden als bei der Verwendung von reiner Schwefelsäure als Elektrolytbasis. Des weiteren ist der Energieverbrauch deutlich geringer, da sich eine niedrigere Spannung einstellt und weniger gekühlt werden muß.

[0067] Die erfindungsgemäß hergestellten Werkstücke auf der Basis von Aluminium oder Aluminium-Legierungen können beispielsweise im Bauwesen, insbesondere zur Herstellung von Fensterprofilen oder Fassadenbauteilen, im Auto- oder Flugzeugbau, sowohl zur Herstellung von Karosserieteilen als auch zur Herstellung von Aluminium-Druckgußteilen, z.B. im Motorenbau, und im Verpackungswesen, insbesondere zur Herstellung von Dosen, beispielsweise durch ein kontinuierliches elektrolytisches Durchzugsverfahren, z.B. kontinuierliche Bandanodisation, verwendet werden.

[0068] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

Beispiele

Beispiel 1

[0069] Es wurden Anodisierelektrolyte angesetzt, die jeweils 18 Gew.-% einer Säure oder eines Säuregemisches und 8 g/l Aluminium enthielten. Die Elektrolyte wurden zur Anodisierung von Reinaluminium-Bleichen, die jeweils 2 Minuten im klassischen GS-Verfahren voranodisiert wurden, eingesetzt, wobei jeweils bei einer Stromstärke von 1,2 A/dm² 30 min lang anodisiert wurde. Das Anodisierbad wurde dabei jeweils auf 20°C thermostatisiert. An den anodisierten Werkstücken wurde die Aluminiumoxid-Schichtdicke, die Porosität bzw. Mikrostruktur der Oberfläche und die Mikrohärtigkeit bestimmt. In der folgenden Tabelle 1 sind die erhaltenen Schichtdicken der Oxidschicht in Abhängigkeit vom eingesetzten Elektrolyten und die Anodisierspannung sowie eine gegebenenfalls notwendige Kühlung angegeben:

Tabelle 1

Elektrolyt	Schichtdicke der Oxidschicht in μm	Anodisierspannung in V	notwendige Kühlung
1. ¹⁾ H_2SO_4	12	ca. 12	stark
2. ¹⁾ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Oxalsäure (90:10)}$	11	ca. 11	stark
3. $\text{MSA}^{2)}$	16	ca. 2,5	gering
4. $\text{MSA}/\text{H}_2\text{SO}_4 (50:50)$	14	ca. 2,5	gering

1) Vergleichsversuch

2) MSA: Methansulfonsäure

Beispiel 2

[0070] Analog zu Beispiel 1, es wurde jedoch bei 2°C und einer Elektrolysedauer von 40 min elektrolysiert.

[0071] Die Schichten zeigten durchweg eine deutlich geringere Porosität und eine erhöhte Härte im Vergleich zu Beispiel 1. Die in MSA (Methansulfonsäure) anodisierten Bleche wiesen im Vergleich zu den in H_2SO_4 anodisierten Blechen eine um 20% erhöhte Schichtdicke und um etwa 10% erhöhte Härte auf.

Beispiel 3

[0072] Analog zu Beispiel 1, es wurde jedoch bei 28°C elektrolysiert.

[0073] Die Schichten zeigten durchweg eine deutlich erhöhte Porosität und eine verringerte Härte, wobei die Porosität der Bleche 3 und 4 (erfindungsgemäß, die Säure im Elektrolyten entspricht den in Tabelle 1 unter Nr. 3 bzw. 4 angegebenen Zusammensetzungen) geringer ist als die der anderen.

[0074] Mit allen Blechen wurden Einfärbeversuche in einem silbermethansulfonsäurehaltigen Elektrolyten durchgeführt. Nur im Fall der Bleche 3 und 4 (erfindungsgemäße Versuche) wurden qualitativ hochwertige Goldeinfärbungen erzielt. Bei Blech 2 wurden noch relativ gute Goldfärbungen erzielt.

Einfärbung

[0075] Ein Färbeelektrolyt wurde angesetzt aus 19g/l Ag-MSA (MSA = Methansulfonsäure) (10g/l Ag^+) und 57g/l Methansulfonsäure. Bei Stromdichte von 0,2 A/dm² und einer Spannung von ca. 8 V wurden die gemäß Nr. 3 und 4 in Tabelle 1 anodisierten Bleche unterschiedlich lange eingefärbt. Für beide Bleche wurden die in der folgenden Tabelle 2 aufgeführten Färbungen erhalten:

Tabelle 2

Zeit [sec]	Farbe bei 0,2 A/dm ²
15	blaßgold
30	hellgold
60	gold
120	gold
180	dunkelgold

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Aluminium oder Aluminium-Legierungen, umfassend die folgenden Schritte:
 - a) Vorbehandlung des Aluminiums oder der Aluminium-Legierungen;
 - b) anodische Oxidation des Aluminiums oder der Aluminium-Legierungen (Anodisierung) mit Gleichstrom in einem Elektrolyten wobei der Elektrolyt 20 bis 100 Gew.-Teile einer Alkansulfonsäure und 80 bis 0 Gew.-Teile einer weiteren Säure ausgewählt aus Schwefelsäure, Phosphorsäure und Oxalsäure enthält, wobei die Summe aus Alkansulfonsäure und der weiteren Säure 100 Gew.-Teile beträgt und die Konzentration der Alkansulfonsäure und der weiteren Säure 3 bis 30 Gew.-% des Elektrolyten beträgt und die anodische Oxidation bei einer Stromdichte von 0,5 bis 3 A/dm² und einer Spannung von 2 bis 20 V durchgeführt wird;
 - c) nachfolgend Färben der oxidierten Oberfläche des Aluminiums oder der Aluminium-Legierungen;
 - d) Nachbehandlung des nach den Schritten a), b) und c) erhaltenen Werkstücks.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Alkansulfonsäure Methansulfonsäure ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die anodische Oxidation bei einer Temperatur von 0 bis 30 °C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die anodische Oxidation zweistufig durchgeführt wird, umfassend:
 - Voranodisierung des Aluminiums oder der Aluminium-Legierung in einem Elektrolyten, enthaltend Schwefelsäure als einzige Säure oder ein Gemisch aus Schwefelsäure und Oxalsäure;
 - Oxidation in einem Elektrolyten enthaltend eine Alkansulfonsäure gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, **dadurch gekennzeichnet, daß** bei der Vorbehandlung des Aluminiums oder der Aluminium-Legierungen in Schritt a) auch alkansulfonsäurehaltige Lösungen eingesetzt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Färben der oxidierten Oberfläche des Aluminiums oder der Aluminium-Legierungen in Schritt c) durch ein elektrolytisches Verfahren in einem metallsalzhaltigen Elektrolyten erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Goldfärbung der oxidierten Oberfläche des Aluminiums oder der Aluminium-Legierungen in einem Elektrolyten enthaltend Silbersalze, gegebenenfalls im Gemisch mit Zinnund/oder Kupfersalzen erzielt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** der metallsalzhaltige Elektrolyt 20 bis 100 Gew.-Teile einer Alkansulfonsäure und 80 bis 0 Gew.-Teile Schwefelsäure enthält, wobei die Summe aus Alkan-

sulfonsäure und Schwefelsäure 100 Gew.-Teile beträgt und eine Konzentration von 0,1 bis 20 Gew.-% des Elektrolyten ausmacht.

Claims

1. A process for the surface treatment of aluminum or aluminum alloys, comprising the following steps:
 - a) pretreatment of the aluminum or the aluminum alloys;
 - b) anodic oxidation of the aluminum or the aluminum alloys (anodization) by means of direct current in an electrolyte, where the electrolyte comprises from 20 to 100 parts by weight of an alkanesulfonic acid and from 80 to 0 parts by weight of a further acid selected from among sulfuric acid, phosphoric acid and oxalic acid, with the sum of alkanesulfonic acid and the further acid being 100 parts by weight and the concentration of the alkanesulfonic acid and the further acid being from 3 to 30% by weight of the electrolyte, and the anodic oxidation is carried out at a current density of from 0.5 to 3 A/dm² and a voltage of from 2 to 20 V;
 - c) subsequently coloration of the oxidized surface of the aluminum or the aluminum alloys;
 - d) after-treatment of the workpiece obtained after steps a), b) and c).
2. A process as claimed in claim 1, wherein the alkanesulfonic acid is methanesulfonic acid.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the anodic oxidation is carried out at from 0 to 30°C.
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the anodic oxidation is carried out in two stages, comprising:
 - preanodization of the aluminum or the aluminum alloy in an electrolyte comprising sulfuric acid as sole acid or a mixture of sulfuric acid and oxalic acid;
 - oxidation in an electrolyte comprising an alkanesulfonic acid as claimed in any of claims 1 to 2.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein solutions comprising alkanesulfonic acids are also used in the pretreatment of the aluminum or the aluminum alloys in step a).
6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein the coloration of the oxidized surface of the aluminum or the aluminum alloys in step c) is carried out by an electrolytic process in an electrolyte comprising metal salts.
7. A process as claimed in claim 6, wherein a gold color of the oxidized surface of the aluminum or the aluminum alloys is achieved in an electrolyte comprising silver salts, if desired in admixture with tin salts and/or copper salts.
8. A process as claimed in claim 6 or 7, wherein the electrolyte comprising metal salts comprises from 20 to 100 parts by weight of an alkanesulfonic acid and from 80 to 0 parts by weight of sulfuric acid, where the sum of alkanesulfonic acid and sulfuric acid is 100% by weight and makes up from 0.1 to 20% by weight of the electrolyte.

Revendications

1. Procédé de traitement de surface d'aluminium ou d'alliages d'aluminium, comportant les étapes suivantes :
 - a) un prétraitement de l'aluminium ou des alliages d'aluminium,
 - b) une oxydation anodique de l'aluminium ou des alliages d'aluminium (anodisation) avec du courant continu dans un électrolyte, l'électrolyte contenant 20 à 100 parties en poids d'un acide alcanesulfonique et 80 à 0 parties en poids d'un autre acide choisi parmi de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique et de l'acide oxalique, la somme de l'acide alcanesulfonique et de l'autre acide donnant 100 parties en poids et la concentration de l'acide alcanesulfonique et de l'autre acide étant de 3 à 30% en poids de l'électrolyte, l'oxydation anodique étant effectuée à une densité de courant de 0,5 à 3 A/dm² et à une tension de 2 à 20 V,
 - c) ensuite une coloration de la surface oxydée de l'aluminium ou des alliages d'aluminium,
 - d) un post-traitement de la pièce obtenue selon les étapes a), b) et c).
2. Procédé suivant la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'acide alcanesulfonique est de l'acide méthanesulfonique.

EP 1 301 656 B1

3. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** l'oxydation anodique est effectuée à une température de 0 à 30°C.

5 4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'oxydation anodique est effectuée en deux étapes, comprenant :

- une préanodisation de l'aluminium ou de l'alliage d'aluminium dans un électrolyte contenant de l'acide sulfurique comme seul acide ou un mélange d'acide sulfurique et d'acide oxalique,
- une oxydation dans un électrolyte contenant un acide alcanesulfonique suivant l'une des revendications 1 et 2.

10 5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que**, dans le prétraitement de l'aluminium ou des alliages d'aluminium dans l'étape a), on met aussi en oeuvre des solutions contenant de l'acide alcanesulfonique.

15 6. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la coloration de la surface oxydée de l'aluminium ou des alliages d'aluminium dans l'étape c) a lieu par un procédé électrolytique dans un électrolyte contenant du sel métallique.

20 7. Procédé suivant la revendication 6, **caractérisé en ce qu'on** obtient une coloration dorée de la surface oxydée de l'aluminium ou des alliages d'aluminium dans un électrolyte contenant des sels d'argent, éventuellement en mélange avec des sels d'étain et/ou de cuivre.

25 8. Procédé suivant l'une des revendications 6 et 7, **caractérisé en ce que** l'électrolyte contenant du sel métallique contient 20 à 100 parties en poids d'un acide alcanesulfonique et 80 à 0 parties en poids d'acide sulfurique, la somme de l'acide alcanesulfonique et de l'acide sulfurique donnant 100 parties en poids et représentant une concentration de 0,1 à 20% en poids de l'électrolyte.