



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 486 588 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
15.12.2004 Patentblatt 2004/51

(51) Int Cl.7: **C25D 11/18**

(21) Anmeldenummer: **03022760.7**

(22) Anmeldetag: **10.10.2003**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK

(72) Erfinder:
• **Schabel, Wolfgang**
73113 Ottenbach (DE)
• **Binder, Hans**
89558 Böhmenkirch (DE)

(30) Priorität: **10.10.2002 DE 20220540 U**

(74) Vertreter: **Grosse, Rainer, Dipl.-Ing. et al**
Gleiss & Grosse
Leitzstrasse 45
70469 Stuttgart (DE)

(71) Anmelder: **Süddeutsche Aluminium Manufaktur
GmbH**
89558 Böhmenkirch (DE)

(54) **Verfahren zum Hydratisieren von Metalloxidschichten aufweisende Metallteilen sowie hydratisierte Metallteile.**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Hydratisieren von Metalloxidschichten aufweisenden Metallteilen. Es ist vorgesehen, dass das Hydratisieren nur im Bereich einer gegenüber der Dicke der Metalloxidschicht dünneren, außenliegenden Oberflächenschicht

durch Abbruch des Hydratisier-Prozesses für den Erhalt einer nur teilweisen hydratisierten Metalloxidschicht durchgeführt wird.

EP 1 486 588 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Hydratisieren von Metalloxidschichten aufweisenden Metallteilen.

[0002] Liegt als Metallteil ein Aluminiumbauteil vor, so bildet sich unter atmosphärischen Bedingungen an der Oberfläche spontan eine dünne, sogenannte natürliche Aluminiumoxidschicht, die dem Aluminiumbauteil einen relativ guten Korrosionsschutz gibt. Durch eine anodische (elektrolytische) Oxidation des Aluminiumbauteils lässt sich an der Oberfläche eine poröse anodische Aluminiumoxidschicht bilden, die sehr hart und verschleißfest ist. Aufgrund ihrer Porenstruktur weist die anodische Aluminiumoxidschicht eine sehr große Oberfläche auf. Bei einem der Anodisation anschließenden Verdichtungsprozess wird die Aluminiumoxidschicht hydratisiert. Dabei wird Wasser in Form von Kristallwasser in die anfangs amorphe Aluminiumoxidschicht eingelagert. Das Volumen dieses Aluminiumoxidhydrats ist größer als jenes des Aluminiumoxids, so dass die Poren der Aluminiumoxidschicht aufgefüllt und verschlossen werden. Hierdurch ist eine gute Korrosionsbeständigkeit erreicht. Anodisch oxidierte Aluminiumbauteile widerstehen aufgrund ihrer Aluminiumoxidschicht vielen mechanischen und chemischen Beanspruchungen. Aufgrund des amphoteren Charakters von Aluminium und Aluminiumoxid werden anodische Oxidschichten jedoch sowohl in alkalischen, als auch in sauren Lösungen angegriffen. Derartige Lösungen werden zunehmend bei der Reinigung von Aluminiumbauteilen eingesetzt. Um die anodischen Aluminiumoxidschichten vor einem Korrosionsangriff bei der Reinigung zu schützen, wird die Oberfläche mit hochtransparenten Beschichtungen abgedeckt. Besonders geeignet sind sogenannte SolGel-Lacke auf der Basis von SiO_2 . Solche Beschichtungssysteme werden nach dem Auftrag durch Tauchen, Spritzen, Walzen oder Gießen in einem Ofen bei Temperaturen bis 300°C eingebrannt. Bei diesem Einbrennen vernetzt sich das SiO_2 , so dass die Schicht hierdurch ihre schützenden Eigenschaften entfalten kann.

[0003] Es hat sich gezeigt, dass bei der Temperaturbeanspruchung durch den Einbrennvorgang Mikrorisse auftreten, die aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Aluminiumkörpers und seiner Aluminiumoxidschicht entstehen. Durch die visuell sichtbaren Mikrorisse wird das optische Erscheinungsbild des dekorativen Bauteils gestört. Es hat sich gezeigt, dass hydratisierte, also verdichtete Aluminiumoxidschichten bei thermischer Beanspruchung rissanfälliger als nicht hydratisierte, also nicht verdichtete Aluminiumoxidschichten sind. Werden allerdings nicht verdichtete Aluminiumoxidschichten eingesetzt, so können niedrigmolekulare Beschichtungssysteme vollständig in die poröse Aluminiumoxidschicht eindringen. Dadurch werden die optischen Eigenschaften des Aluminiumbauteils aber derart verändert, dass die dekorative Wir-

kung verloren geht. Außerdem lassen sich nicht verdichtete, anodische Aluminiumbauteile aufgrund der porösen Oberflächenstruktur und dem damit zusammenhängenden großen Absorptionsvermögen industriell nur schwierig handhaben.

[0004] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die vorstehend genannten Nachteile zu vermeiden.

[0005] Erfindungsgemäß ist zur Lösung dieser Aufgabe ein Verfahren zum Hydratisieren von Metalloxidschichten aufweisenden Metallteilen vorgesehen, bei dem das Hydratisieren nur im Bereich einer gegenüber der Dicke der Metalloxidschicht dünneren, außen liegenden Oberflächenschicht durch Abbruch des Hydratisierungsprozesses für den Erhalt einer nur teilweisen hydratisierten Metalloxidschicht durchgeführt wird. Demnach wird ein derartiges Metallteil, das eine Metalloxidschicht aufweist, die insbesondere durch Anodisieren erzeugt sein kann, nicht "vollständig" hydratisiert, so dass sich die Poren der Oxidschicht nicht vollständig auffüllen, sondern sie werden nur im Bereich der Oberfläche, also in der genannten Oberflächenschicht verschlossen. Die Oberflächenschicht bildet nur einen Teil der Dicke der gesamten Metalloxidschicht. Damit liegt also nur eine teilweise erfolgte Verdichtung beziehungsweise Hydratisierung vor. Es hat sich gezeigt, dass hierdurch die insbesondere bei thermischer Beanspruchung entstehende Rissanfälligkeit beseitigt ist. Damit bleibt das optisch attraktive Erscheinungsbild, was insbesondere bei Aluminiumteilen vorliegt, erhalten. Aufgrund des erfindungsgemäßen Vorgehens dringt ein Beschichtungsmaterial nicht oder nur geringfügig in die anodische Aluminiumoxidschicht ein, so dass sich das optische Erscheinungsbild dieser Beschichtung nicht oder nur unwesentlich verändert, so dass auch die dekorativen Eigenschaften dieser Beschichtung und damit des Bauteils nicht verloren gehen.

[0006] Wie bereits erwähnt, ist es vorteilhaft, wenn die Metalloxidschicht durch Anodisieren erzeugt wird. Hierunter ist insbesondere eine elektrolytische Behandlungsmethode zu verstehen.

[0007] Das Metallteil kann aus Reinmetall bestehen oder aber aus einer Legierung. Insbesondere ist vorgesehen, dass es sich bei dem Metallteil um ein Aluminiumteil oder Aluminiumlegierungsteil mit einer die Metalloxidschicht bildenden Aluminiumoxidschicht beziehungsweise Aluminiumlegierungs-oxidschicht handelt.

[0008] Nach einer Weiterbildung der Erfindung ist vorgesehen, dass das teilweise erfolgende Hydratisieren durch Heißverdichten durchgeführt wird. Dieser Heißverdichtungsprozess erfolgt somit unter Temperaturbeaufschlagung und wird erfindungsgemäß nicht zu Ende geführt, so dass nicht die gesamte Metalloxidschicht verdichtet ist, sondern nur eine Oberflächenschicht der Metalloxidschicht.

[0009] Das teilweise erfolgende Hydratisieren kann bevorzugt mit heißem Wasser oder mit heißem Dampf durchgeführt werden. Insbesondere wird ein heißes Wasserbad angewendet.

[0010] Das teilweise erfolgende Hydratisieren wird bevorzugt mit einer Temperatur kleiner 100°C, insbesondere mit einer Temperatur von 65°C bis 99°C, durchgeführt.

[0011] Wird das Hydratisieren in dem erwähnten Wasserbad vorgenommen, so weist das Wasserbad eine Temperatur kleiner 100°C, insbesondere eine Temperatur von 65°C bis 99°C, auf.

[0012] Nach einer Weiterbildung der Erfindung ist vorgesehen, dass das teilweise erfolgende Hydratisieren bei einer Temperatur kleiner 100°C, insbesondere bei einer Temperatur von 65°C bis 99°C, und einer Dauer von weniger als 3 Minuten Behandlungsdauerzeit pro µm Schichtdicke der Metalloxidschicht. Insbesondere kann vorgesehen sein, dass das teilweise erfolgende Hydratisieren sich über eine Behandlungszeitdauer von 0,5 bis 120 Minuten erstreckt. Diese Werte gelten insbesondere für Aluminiumbauteile.

[0013] Nach einer Weiterbildung des Verfahrens kann vorgesehen sein, dass dem für das teilweise erfolgende Hydratisieren verwendeten Wasser, Dampf oder Wasserbad Zusätze zugegeben werden. Bei den Zusätzen handelt es sich insbesondere um Polycarbonate, Polyhydroxiverbindungen, Polyhydroxycarboxylate, Polyphosphonate und/oder Polycarbonsäuren.

[0014] Das teilweise hydratisierte Metallteil beziehungsweise seine teilweise hydratisierte Metalloxidschicht wird bevorzugt mit einer Oberflächenbeschichtung versehen. Hierbei handelt es sich insbesondere um eine transparente, insbesondere eine hochtransparente Oberflächenbeschichtung. Bevorzugt kann eine keramische Oberflächenbeschichtung aufgebracht werden. Diese keramische Oberflächenbeschichtung wird als dünnkeramische Beschichtung ausgebildet, das heißt, sie weist eine Dicke von 0,2 bis 7 µm, insbesondere von 0,5 bis 5 µm auf. Die Oberflächenbeschichtung kann durch Spritzen, Walzen, Gießen oder Tauchen, bevorzugt mit elektrostatischer Unterstützung, aufgebracht werden. Die Oberflächenbeschichtung wird insbesondere durch Erwärmung ausgehärtet.

[0015] Als Oberflächenbeschichtung wird insbesondere Siliciumdioxid verwendet oder eine Beschichtung, die Siliciumdioxid aufweist.

[0016] Ferner betrifft die Erfindung ein Metallteil mit einer hydratisierten Metalloxidschicht. Die Metalloxidschicht ist nur im Bereich einer gegenüber ihrer Dicke dünneren, außen liegenden Oberflächenschicht durch Abbruch des Hydratisier-Prozesses für den Erhalt einer nur teilweisen hydratisierten Metalloxidschicht hydratisiert. Als Metallteil liegt ein Aluminiumteil oder Aluminiumlegierungsteil vor. Dessen Aluminiumoxidschicht beziehungsweise Aluminiumlegierungssoxidschicht ist bevorzugt eine anodisierte Aluminiumoxidschicht beziehungsweise Aluminiumlegierungssoxidschicht. Auf der Oberfläche dieser Schicht befindet sich bevorzugt eine keramische Beschichtung, insbesondere eine dünnkeramische Beschichtung.

[0017] Die Zeichnungen veranschaulichen die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels und zwar zeigt:

Figur 1 eine schematische Schnittansicht durch ein mit anodisierter Aluminiumoxidschicht versehenes Aluminiumteil und

Figur 2 das Aluminiumteil der Figur 1 mit teilweise hydratisierter Aluminiumoxidschicht und auf die Oberfläche der Aluminiumoxidschicht aufgetragener dünnkeramischer Beschichtung.

[0018] Bei dem Verfahren zum Hydratisieren von Metalloxidschichten aufweisenden Metallteilen wird nachstehend auf ein Aluminiumteil eingegangen, das eine Aluminiumoxidschicht aufweist.

[0019] Der Prozessablauf beim Anodisieren, Hydratisieren und Beschichten, insbesondere einem Beschichten mit einem SolGel-System, stellt sich wie folgt dar: Das Aluminiumteil wird entfettet. Optional kann es vor dem Entfetten mechanisch poliert werden. Nach dem Entfetten erfolgt eine Spülung. Wenn nach dem Entfetten optional eine Beizung vorgesehen ist, so wird zunächst gespült, dann gebeizt und anschließend nochmals gespült. Als nächstes erfolgt ein saures Dekapieren. An dieser Stelle kann auch vorgesehen sein: Optional Spülen, optional chemisch oder elektrochemisch Glänzen, optional Spülen, optional alkalisch Dekapieren, optional Spülen, optional sauer Dekapieren, wobei alle oder einige dieser Vorgänge nacheinander oder nur einer dieser Vorgänge durchgeführt werden/wird.

[0020] Anschließend wird das Aluminiumteil anodisiert, was insbesondere auf elektrolytischem Wege erfolgt. Danach wird ein Spüldurchgang durchgeführt.

[0021] Nunmehr erfolgt das Hydratisieren nur im Bereich einer gegenüber der Dicke der Aluminiumoxidschicht dünneren, außen liegenden Oberflächenschicht durch Abbruch des Hydratisier-Prozesses für den Erhalt einer nur teilweise hydratisierten Aluminiumoxidschicht. Das Hydratisierverfahren wird in einem heißen Wasserbad bei einer Temperatur von 65°C bis 99°C und einer Behandlungsdauer von weniger als 3 Minuten pro µm der Aluminiumoxidschicht durchgeführt. Optional können dem Wasserbad Zusätze wie Polycarbonate, Polyhydroxiverbindungen, Polyhydroxycarboxylate, Polyphosphonate und/oder Polycarbonsäuren zugesetzt sein. Anschließend wird die Oberfläche des nur teilweise hydratisierten Aluminiumteils mit einer keramischen Oberflächenbeschichtung mit einer Dicke von 0,5 bis 5 µm versehen. Anschließend wird durch eine Wärmebehandlung, insbesondere im Bereich von 150 bis 300°C, die Beschichtung vernetzt. Bei der Beschichtung handelt es sich um ein SolGel-System oder um andere niedermolekulare Lacksysteme. Die Oberflächenbeschichtung weist insbesondere Siliciumdioxid auf.

[0022] Es hat sich insbesondere gezeigt, dass durch das erfindungsgemäße Vorgehen die Rissbildung beim Einbrennen der Beschichtung wirksam unterdrückt ist.

[0023] Die Figur 1 zeigt einen Schnitt durch das erwähnte Aluminiumteil 1, das eine Aluminiumoxidschicht 2 aufweist. Die Dicke der Aluminiumoxidschicht 2 ist mit D gekennzeichnet. Es ist erkennbar, dass die Aluminiumoxidschicht 2 eine Vielzahl von an der Oberfläche 3 offenen Poren 4 aufweist. Die Aluminiumoxidschicht 2 des Aluminiumteils 1 wurde durch Anodisieren, also elektrolytische Behandlung, erzeugt.

[0024] Aus der Figur 2 ist erkennbar, dass das Aluminiumteil 1 der Figur 1 teilweise hydratisiert ist. Die Behandlung erfolgte in einem heißen Wasserbad und wurde nicht zu Ende geführt, sondern abgebrochen. Hierdurch haben sich die Poren 4 nicht ganz aufgefüllt und verschlossen, sondern die Hydratisierung hat nur im Bereich einer Oberflächenschicht 5 der Aluminiumoxidschicht 2 derart stattgefunden, dass die Poren 4 nur im oberen Bereich aufgefüllt und verschlossen sind, sich jedoch nach wie vor innerhalb der Aluminiumoxidschicht 2, nunmehr jedoch mit einer verkürzten Länge, befinden. Die Aluminiumoxidschicht 2 setzt sich somit aus einer Poren 4 aufweisenden Grundsicht 6 der Dicke X und der darüber liegenden, äußeren, hydratisierten Oberflächenschicht 5 der Dicke Y zusammen. Es gilt: $D = X + Y$.

[0025] Nachfolgend wurde auf die Oberfläche 3 der teilweise hydratisierten Aluminiumoxidschicht 2 -gemäß Figur 2- eine Oberflächenbeschichtung 7 aufgebracht. Hierbei handelt es sich um eine dünnkeramische Oberflächenbeschichtung, die -aufgrund der verschlossenen Poren 4- nicht oder nur geringfügig in die teilweise hydratisierte Aluminiumoxidschicht 2 eindringen kann. Durch Wärmebehandlung wurde die aufgebrachte keramische Oberflächenschicht 7 vernetzt. Die Oberflächenbeschichtung ist 5 bis 7 µm dick und weist SiO_2 auf.

[0026] Insbesondere ist vorgesehen, das erfindungsgemäße Verfahren bei Aluminiumteilen für den Kraftfahrzeugbau einzusetzen. So ist es insbesondere möglich, beispielsweise Zierleisten und dergleichen mittels der genannten Verfahrensschritte optisch sehr ansprechend auszubilden. Das Verfahren kann ferner für Haushaltsgegenstände, beispielsweise Kuchenformen, Kochtöpfen, Pfannen und dergleichen eingesetzt werden. Als Beschichtungsmaterial wird ein SolGel-System eingesetzt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Hydratisieren von Metalloxidschichten aufweisenden Metallteilen, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Hydratisieren nur im Bereich einer gegenüber der Dicke der Metalloxidschicht dünneren, außenliegenden Oberflächenschicht durch Abbruch des Hydratisier-Prozesses für den Erhalt einer nur teilweisen hydratisierten Metalloxidschicht durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,**

zeichnet, dass die Metalloxidschicht durch Anodisieren erzeugt wird.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Metallteil bestehend aus Reinmetall oder bestehend aus einer Legierung verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Metallteil ein Aluminiumteil oder Aluminiumlegierungsteil mit einer die Metalloxidschicht bildenden Aluminiumoxidschicht beziehungsweise Aluminiumlegierungsoxidschicht verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das teilweise erfolgende Hydratisieren durch Heißverdichten durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das teilweise erfolgende Hydratisieren mit heißem Wasser oder heißem Dampf durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das teilweise erfolgende Hydratisieren in einem heißen Wasserbad durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das teilweise erfolgende Hydratisieren mit einer Temperatur $< 100^\circ\text{C}$, insbesondere mit einer Temperatur von 65 bis 99°C , durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das teilweise erfolgende Hydratisieren in einem Wasserbad mit einer Temperatur $< 100^\circ\text{C}$, insbesondere mit einer Temperatur von 65 bis 99°C , durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das teilweise erfolgende Hydratisieren bei einer Temperatur $< 100^\circ\text{C}$, insbesondere bei einer Temperatur von 65 bis 99°C , und einer Dauer von weniger als drei Minuten Behandlungszeitdauer pro µm Schichtdicke der Metalloxidschicht durchgeführt wird.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das teilweise erfolgende Hydratisieren sich über eine Behandlungszeitdauer von 0,5 bis 120 Minuten erstreckt.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem für das teilweise erfolgende Hydratisieren verwendeten

Wasser, Dampf oder Wasserbad Zusätze zugegeben werden.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Zusätze Polycarbonate, Polyhydroxiverbindungen, Polyhydroxycarboxylate, Polyphosphonate sowie Polycarbonsäuren verwendet werden. 5
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die teilweise hydratisierte Metalloxidschicht mit einer Oberflächenbeschichtung versehen wird. 10
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine transparente, insbesondere eine hochtransparente Oberflächenbeschichtung verwendet wird. 15
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine keramische Oberflächenbeschichtung aufgebracht wird. 20
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die keramische Oberflächenbeschichtung bis zu einer Dicke von 0,2 bis 7 μ , insbesondere von 0,5 bis 5 μ zur Erzeugung einer dünnkeramischen Beschichtung aufgebracht wird. 25
30
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberflächenbeschichtung durch Spritzen, Walzen, Gießen oder Tauchen, bevorzugt mit elektrostatischer Unterstützung, aufgetragen wird. 35
19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberflächenbeschichtung durch Erwärmung ausgehärtet wird. 40
20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Oberflächenbeschichtung verwendet wird, die Siliciumdioxid aufweist oder aus Siliciumdioxid besteht. 45
21. Metallteil mit einer hydratisierten Metalloxidschicht, hergestellt insbesondere nach dem Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metalloxidschicht nur im Bereich einer gegenüber ihrer Dicke dünneren, außenliegenden Oberflächenschicht durch Abbruch des Hydratisier-Prozesses für den Erhalt einer nur teilweise hydratisierten Metalloxidschicht hydratisiert ist. 50
55
22. Metallteil nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein Aluminiumteil oder Aluminium-

umlegierungsteil mit einer Aluminiumoxidschicht beziehungsweise Aluminiumlegierungs-oxidschicht ist.

23. Metallteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aluminiumoxidschicht beziehungsweise Aluminiumlegierungs-oxidschicht eine anodisierte Aluminiumoxidschicht beziehungsweise Aluminiumlegierungs-oxidschicht ist.
24. Metallteil nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sich auf der Oberflächenschicht eine keramische Beschichtung befindet.

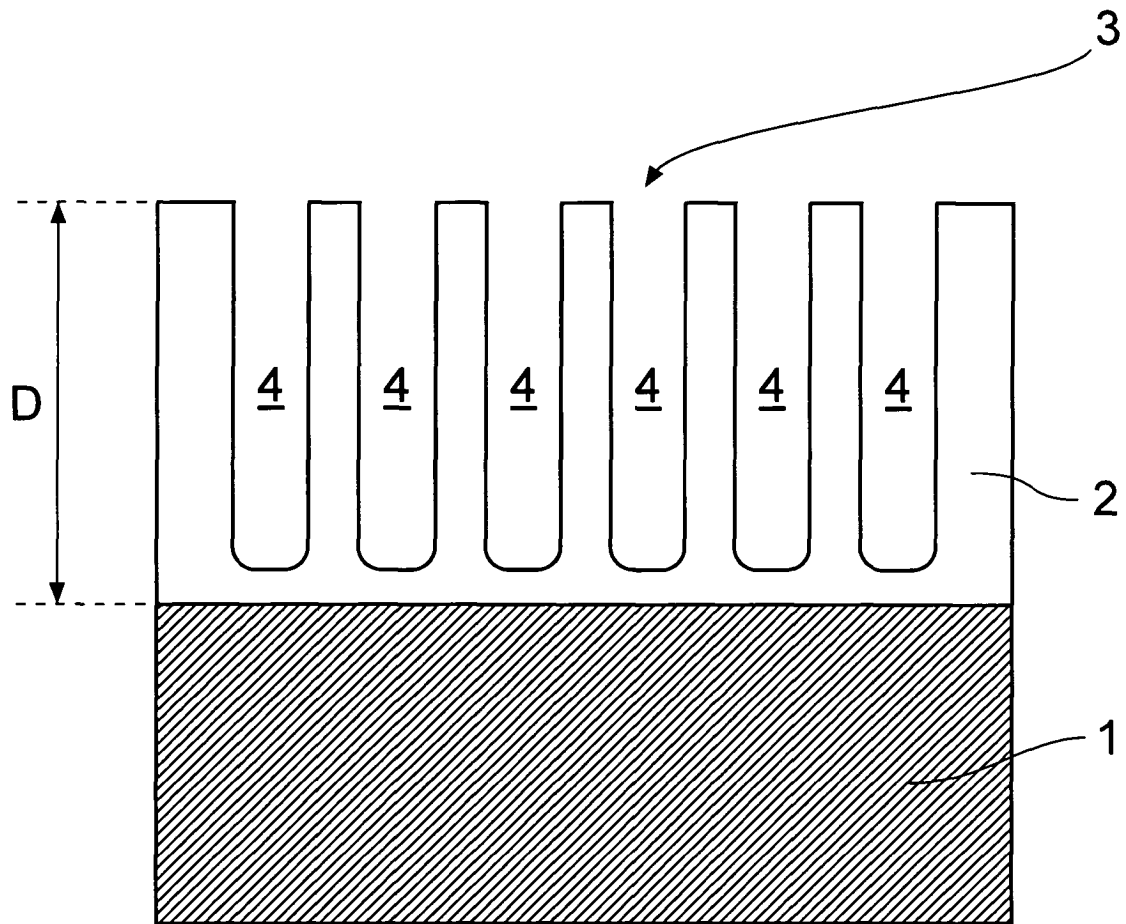


Fig. 1

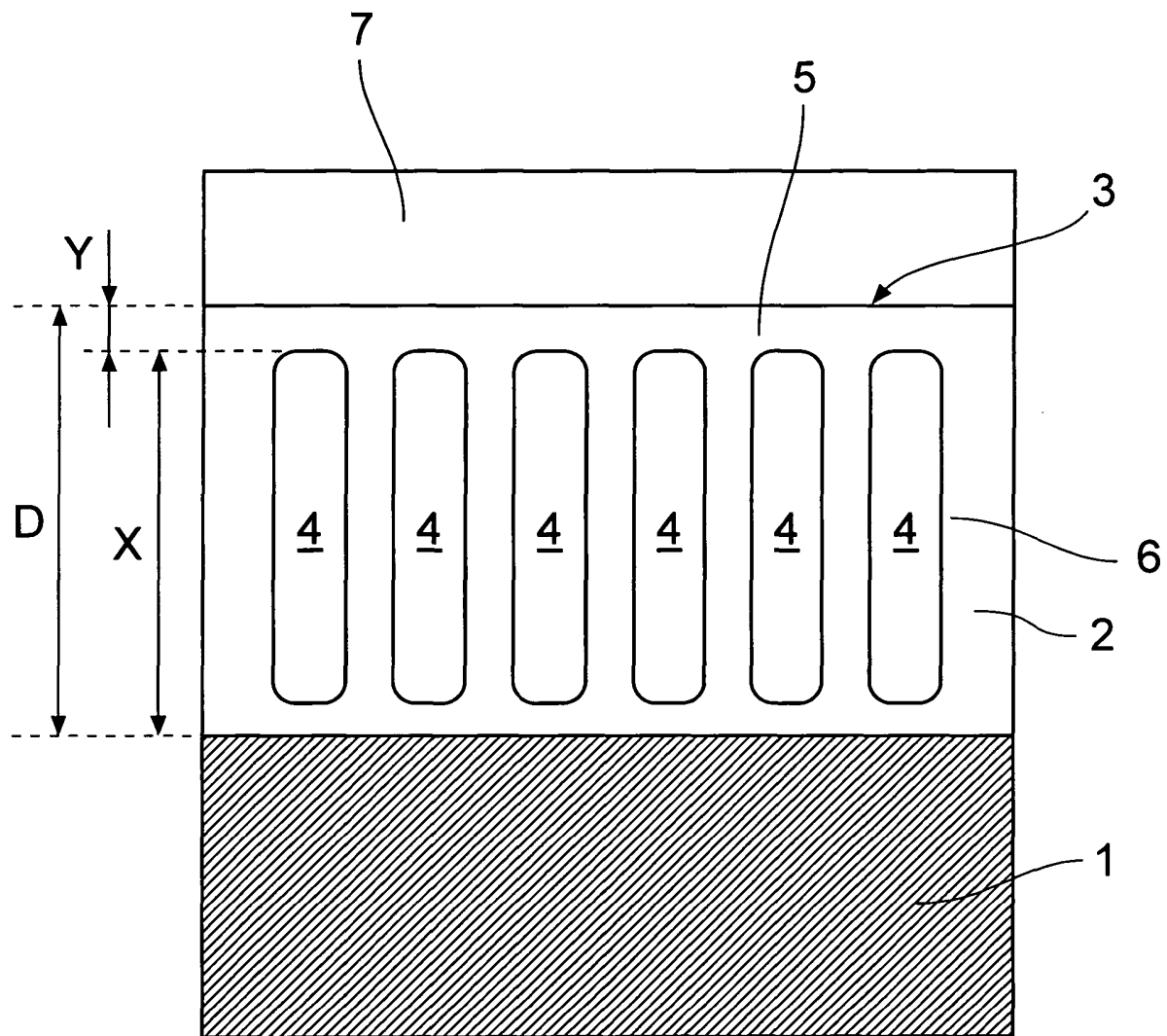


Fig. 2