



(11)

EP 2 238 280 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
07.03.2012 Patentblatt 2012/10

(51) Int Cl.:
C25D 11/08 (2006.01) **C25D 11/16** (2006.01)
C23C 22/56 (2006.01) **C23C 22/83** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09709239.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2009/050138

(22) Anmeldetag: **07.01.2009**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2009/098099 (13.08.2009 Gazette 2009/33)

(54) **MULTIFUNKTIONELLE BESCHICHTUNG VON ALUMINIUMTEILEN**

MULTIFUNCTIONAL COATING OF ALUMINIUM PIECES

REVÊTEMENT MULTIFONCTION DE PIÈCES EN ALUMINIUM

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **08.02.2008 DE 102008008055**
08.02.2008 US 65145

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.10.2010 Patentblatt 2010/41

(73) Patentinhaber: **Airbus Operations GmbH**
21129 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:
• **KOCK, Erich**
28211 Bremen (DE)
• **VULLIET, Philippe**
74960 Cran Gevrier (FR)

(74) Vertreter: **Peckmann, Ralf et al**
Isarpatent
Postfach 44 01 51
80750 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 1 233 084

- **DOMINGUES L ET AL: "Corrosion behaviour of environmentally friendly treatments for aluminium alloys" KEY ENGINEERING MATERIALS, TRANSTECH PUBLICATIONS LTD., STAFA-ZURICH, CH, Bd. 230-232, 1. Januar 2002 (2002-01-01), Seiten 392-395, XP008114940 ISSN: 1013-9826**
- **DABALA M ET AL: "CORROSION RESISTANCE OF CERIUM-BASED CHEMICAL CONVERSION COATINGS ON AA5083 ALUMINIUM ALLOY" MATERIALS AND CORROSION - WERKSTOFFE UND KORROSION, WILEY VCH., WEINHEIM, DE, Bd. 55, Nr. 5, 1. Mai 2004 (2004-05-01), Seiten 381-386, XP001212077 ISSN: 0947-5117**
- **V. MOUTARLIER ET AL: "An electrochemical approach to the anodic oxidation of Al 2024 alloy in sulfuric acid containing inhibitors" SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, Bd. 161, 28. Oktober 2002 (2002-10-28), Seiten 267-274, XP002556521**
- **YU X ET AL: "Electrochemical study of the corrosion behavior of Ce sealing of anodized 2024 aluminum alloy" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 423, Nr. 2, 15. Januar 2003 (2003-01-15), Seiten 252-256, XP004404509 ISSN: 0040-6090**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 238 280 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbringung einer multifunktionellen Beschichtung auf die Oberfläche eines Werkstückes aus Aluminium oder aus einer Aluminiumlegierung. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Werkstück, das durch ein solches Verfahren herstellbar ist.

[0002] Das Aufbringen einer Anodisierschicht auf Aluminiumwerkstoffe soll dazu dienen, die Oberflächeneigenschaften zu verändern. Anodisierschichten sind Schichten, die je nach Versuchsparametern verschiedene Oberflächenmorphologien und Porenstrukturen aufweisen können. Die Aufgaben einer Anodisierschicht lassen sich im Wesentlichen auf drei Funktionalitäten reduzieren: Sie sollen den Korrosionsschutz des Grundwerkstoffes erhöhen und eine Oberflächenstruktur aufweisen, die für Klebungen und/oder zum Lackieren geeignet ist.

[0003] Im Folgenden sind bekannte Anodisierverfahren mit ihren Haupteigenschaften aufgeführt:

1. Chromsäure-Anodisieren (Chromic Acid Anodising), CAA. Das Chromsäure-Anodisieren nach DIN EN 3002 stellt eine Anodisierschicht zur Verfügung, die korrosionsbeständig ist. Gleichzeitig ist die Oberflächenmorphologie einer Chromsäureanodisierschicht so beschaffen, dass sie für zu lackierende Bauteile brauchbar ist. Klebefügteile werden mit diesem Verfahren behandelt unter der Voraussetzung, dass vor dem Anodisieren ein Chrom-Schwefelsäure Beizen appliziert wird. Für die normale Farbbeschichtung reicht ein Beizen ohne spezifische Oxidstruktur auf der Basis von Fe(III)-haltigen Beizen aus. Mit der CAA-Schicht werden zur Zeit beispielsweise bei Airbus ca. 90 % aller im Flugzeugbau verwendeten Aluminium-bauteile versehen.

2. Phosphoric Acid-Boric Sulphuric Acid Anodising, PBSA. Dieses Verfahren ist im US-Patent 5,486,283 niedergelegt. Die bei diesem Verfahren erzeugten Schichten zeichnen sich durch Korrosionsbeständigkeit aus. Gleichzeitig dienen sie als Haftvermittler für Lacke und sind geeignet als Untergrund für Klebungen unter der Voraussetzung, dass dem eigentlichen Anodisierverfahren ein weiteres anodisches Verfahren vorgeschaltet ist, das auf der äußeren Oberfläche eine feine, verästelte Oxidstruktur erzeugt (Phosphoric Acidic Desmuting - PAD).

3. Phosphorsäure-Anodisieren (Phosphoric Acid Anodising), PAA. Dieses Verfahren ist im Britischen Patent GB 1 555 940 niedergelegt. Ein speziell auf die Klebeeigenschaften des PAA ausgelegtes Patent findet sich im US-Patent 4,085,012. Das Phosphorsäure-Anodisieren stellt eine Anodisierschicht zur Verfügung, deren Oberflächenmorphologie für Klebefügteile geeignet ist, unter der Voraussetzung, dass ein Chrom-Schwefelsäure Beizen (FPL)

eingesetzt wird.

4. Phosphor-Schwefelsäure-Anodisieren PSA. Dieses Verfahren ist bei Airbus qualifiziert und als Technical Note mit der Bezeichnung TN-EVC 904/96 niedergelegt. PSA-Anodisierschichten sind für Klebungen und für Lackierungen geeignet und dienen als chromatfreie Referenz-Anodisierschicht.

5. Boric Sulphuric Acid Anodising, BSAA. Dieses Verfahren ist im US-Patent 4,894,127 niedergelegt. Die bei diesem Verfahren erzeugten Schichten zeichnen sich durch Korrosionsbeständigkeit aus. Gleichzeitig dienen sie als Haftvermittler für Lacke. Wenn dem eigentlichen Anodisierverfahren ein weiteres anodisches Verfahren vorgeschaltet ist, das auf der äußeren Oberfläche eine feine verästelte Oxidstruktur erzeugt (Phosphoric Acidic Desmuting - PAD), ergibt sich eine hervorragendes Adhäsionsverhalten.

6. Gleichstrom-Schwefelsäure-Anodisieren GSA nach FA 80-T-35-2000: GS-anodisierte Oberflächen zeichnen sich durch hohe Korrosionsbeständigkeit aus. Sie sind zum Kleben und für Lacke im Normalfall nicht geeignet. Die Behandlung vor dem Anodisieren wird über ein Beizen ohne spezifische Oxidstrukturaufbau auf der Basis von Fe(III) haltigen Beizen realisiert.

7. Mischsäure-Anodisieren (Tartaric Acid-Sulphuric Acid Anodising) TSA. Die bei diesem Verfahren beispielsweise nach dem Europäischen Patent EP 1 233 084 A2 erzeugten Oberflächen zeichnen sich durch Korrosionsbeständigkeit aus. Sie eignen sich für die Applikation von Lacken, haben allerdings bei der standardmäßigen Beizbehandlung auf der Basis von Fe(III) haltigen Beizen ohne spezifischen Oxidstrukturaufbau Schwächen in der Adhäsion.

[0004] Diese Verfahren weisen jedoch folgende Nachteile auf:

zu 1) Zur Herstellung von chromsäureanodisierten (CAA) Schichten werden chromathaltige Bäder verwendet, Chromate sind als kanzerogen eingestuft. Damit entfallen diese Verfahren für Zukunftsapplikationen.

zu 2) Der Duplexprozess PBSA zeigt keine technischen Nachteile, aber macht anlagentechnisch einen zweiten Anodisierprozess mit erheblichen Investitionsaufwänden erforderlich.

zu 3) Die beim Phosphorsäureanodisieren PAA erzeugte Schicht bietet keinen ausreichenden Korrosionsschutz für das komplette Teilespektrum im Flugzeugbau, und erfordert ein CSA Pickling.

zu 4) Die Phosphor-Schwefelsäure-Anodierschicht PSA bietet keinen Korrosionsschutz.

zu 5) Sulphuric-Boric Anodierschichten BSAA sind nicht für Klebungen geeignet, nur wenn ein zweites PAD Bad vorgeschaltet ist.

zu 6) Gleichstrom-Schwefelsäure-Anodierschichten sind nicht für Lackierung und Kleben geeignet.

zu 7) Mischsäure-Anodisieren TSA: ist nicht für Klebung geeignet und hat für chromatfreie Lacke ein reduziertes Leistungsprofil.

[0005] Daneben ist es bekannt, Werkstücke aus Aluminium mit Ce(IV)-haltigen Reinigungslösungen zu behandeln. Beispielsweise beschreibt US 6,503,565 die Vorbehandlung von Metalloberflächen, um sie nachfolgenden Behandlungen zugänglich zu machen (Aufbringung von Konversionsschichten).

[0006] Die Druckschrift Domingues, L. et al, "Corrosion Behaviour of Environmentally Friendly Treatments for Aluminium Alloys", Key Engineering Materials, Bd. 230-232, Seiten 392-395, 2002, offenbart ein Verfahren, welches umfasst:

- a) Behandeln der Oberfläche eines Werkstückes aus einer Aluminiumlegierung (2024-T3) mit einer Lösung, welche Cer-Ionen (0.01 M Ce(NO₃)₃) enthält, zur Erzielung einem Cerenthaltendem Film auf dem Werkstück; und
- b) Anodisieren des Werkstückes zur Erzielung einer Oxidschicht, wobei das Werkstück in Gegenwart einer wässrigen schwefelsäurehaltigen Lösung als Anode einer elektrischen Zelle dient.

[0007] Der vorliegenden Erfindung liegt demgegenüber die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Aufbringung einer multifunktionellen Beschichtung auf die Oberfläche eines Werkstückes aus Aluminium oder aus einer Aluminiumlegierung sowie ein entsprechend beschichtetes Werkstück zur Verfügung zu stellen, das allen drei Anforderungen - Korrosionsbeständigkeit, Eignung für Lackierung und Eignung als Untergrund für Klebungen - innerhalb einer technischen Prozesskette gerecht wird.

[0008] Diese und weitere Aufgaben werden durch den Gegenstand der unabhängigen Ansprüche gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0009] In der vorliegenden Erfindung wird ein besonders eingestellter Pickling-Prozess verwendet. Der Pickling-Prozess ist chromatfrei und erzeugt Oxidstrukturen wie sie von CSA (Chrom-Schwefelsäure-Beizen) bekannt sind. Um dieses erzeugte

[0010] Oxid für die Performance im Zusammenhang mit Lack oder Klebapplikation nutzen zu können ist der Anodisierungsprozess in der Weise zu modifizieren, das als Ergebnis die äussere Pickling-Oxidschicht erhalten

bleibt. Dadurch sind auch relativ engporige Eloxalschichten nutzbar, wie sie bei SAA oder Schwefelsäure basierten Mischelektrolyten zum tragen kommen.

[0011] Die Erfindung ist gekennzeichnet durch das Herstellen eines Oxidfilms auf Werkstücken aus Aluminium- und Aluminiumlegierungen. Nach einer üblichen Reinigung in Entfettungs- und alkalischen Beizbädern werden die Aluminium-Bauteile nachfolgend beispielsweise in ein Ce(IV) haltiges Beizbad eingebracht und zur weiteren Behandlung in der Weise anodisiert, dass die Oxidschicht, die im Cer-haltigen Beizbad erzeugt wurde nicht wieder vollständig zerstört wird. Der Cer-Beizprozess ist durch das Aufbringen einer ca. 50 nm dicken, stark porigen Schicht gekennzeichnet (hair brush like; siehe Figur 1). Diese Schicht ist für hohe Adhäsionsverbünde geeignet.

[0012] Der Anodierschritt lässt eine niedrigporige Schicht unterhalb der ersten Schicht aufwachsen, erzeugt in SAA oder TSA Elektrolyten. Diese Schicht ist nachverdichtbar und somit korrosionsbeständig (siehe Figur 2).

[0013] Je nach Verwendungszweck- Korrosionsbeständigkeit oder zu lackierende/verklebende Oberfläche - können die Parameter der einzelnen Schichtaufbauten eingestellt werden.

[0014] Die vorliegende Erfindung bringt u.a. folgende Vorteile mit sich:

- Die Erfindung hat den Vorteil, dass sie für alle denkbaren Aluminiumbaureihen verwendbar ist, z.B. für Aluminiumbaureihen, die im Flugzeugbau verwendet werden: AA 7XXX, AA 6XXX, AA 5XXX, AA 2XXX-Reihe und AlLi Legierungen. Als Halbzeug kommen Bleche, Platten, Gusslegierungen, Strangpressteile und Schmiedeteile in Frage.

- Das Verfahren der vorliegenden Erfindung und die verwendeten Materialien sind nicht kanzerogen oder toxisch.

- Die voreingestellte Oberfläche vereinigt drei Funktionalitäten: Korrosionsbeständigkeit, Eignung als Untergrund für Lacke und Eignung als Vorbehandlung für Klebefügesteile.

- Je nach Funktionalität können die Parameter für die Anodierschichten angepasst werden.

[0015] Die vorliegende Erfindung ist insbesondere auf Folgendes gerichtet:

[0016] Gemäß einem ersten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Aufbringung einer multifunktionellen Beschichtung auf die Oberfläche eines Werkstückes aus Aluminium oder aus einer Aluminiumlegierung, wobei das Verfahren Folgendes umfasst:

- a) Behandeln der Oberfläche des Werkstückes mit einer sauren Lösung, die Seltenerdmetallionen ent-

hält, zur Erzielung einer ersten Oxidschicht auf dem Werkstück; und

b) Anodisieren des Werkstückes zur Erzielung einer zweiten Oxidschicht, wobei das Werkstück in Gegenwart einer wässrigen schwefelsäurehaltigen Lösung als Anode einer elektrischen Zelle dient und die in Schritt a) erhaltene erste Oxidschicht erhalten bleibt.

[0017] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung vereinigt somit zwei im Stand der Technik beschriebene Elemente, nämlich das Behandeln der Oberfläche des Werkstückes mit einer Seltenerdmetallionen enthaltenden Lösung, und einen Anodisierungsschritt. Die Kombination der beiden Schritte wurde bisher nicht in Erwägung gezogen, da bei Durchführung des Anodisierungsschrittes und der dabei verwendeten Reaktionsumstände von einer Zerstörung der ersten, bei der Behandlung mit Seltenerdmetallionen erzeugten Oxidschicht auszugehen war.

[0018] Die vorliegende Erfindung stellt zum ersten Mal eine Kombination beider Verfahrensschritte bereit und erbringt den Nachweis, dass die Bildung von 2 Oxidschichten durch die aufeinanderfolgenden Schritte möglich ist und zu besonders vorteilhaften, multifunktionellen Beschichtungen auf Aluminium-Werkstücken führt.

[0019] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das in Schritt a) verwendete Seltenerdmetallion Cer(IV). Dieses wird in seiner Salzform vorzugsweise als Cer(IV) sulfat und/oder Ammoniumcer(IV)sulfat eingesetzt.

[0020] Andere Seltenerdmetallionen sind ebenfalls einsetzbar, zu diesen zählen: Praseodym-, Neodym-, Samarium-, Europium-, Terbium- und Ytterbium-Ionen.

[0021] Die Konzentration der Seltenerdmetallionen in der sauren Lösung in Schritt a) liegt vorzugsweise zwischen 0,005 bis 1 mol/l, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,5 mol/l. Es ist besonders vorteilhaft, wenn sie zwischen 0,1 bis 0,3 mol/l beträgt.

[0022] Im Verfahren der vorliegenden Erfindung wird die Prozesstemperatur in Schritt a) auf ungefähr 50-80°C eingestellt wird. Diese Verfahrensführung unterscheidet sich von den in US 6,503,565 angegebenen Parametern, bei denen von Temperaturen von 50°C und weniger ausgegangen wird.

[0023] Die in Schritt a) erzielte erste Oxidschicht weist vorzugsweise eine Dicke von ungefähr 20-100 nm auf. Siehe hierzu auch Fig. 1 und die dargestellte hair brush like-Oxidschicht. Die erzielte Schichtdicke beträgt besonders bevorzugt ungefähr 50 nm.

[0024] Die in Schritt a) eingesetzte saure Lösung weist vorzugsweise einen pH von < 1, bevorzugt weniger als 0,5 auf. Die Lösung enthält in einer bevorzugten Ausführungsform Schwefelsäure. Der Einsatz anderer Säuren wie z.B. Phosphorsäure ist möglich, ist jedoch weniger bevorzugt.

[0025] Die Behandlung des Werkstückes aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung in Schritt a) dauert vorzugsweise von 2 min. bis zu 60 min, besonders bevorzugt ungefähr 10 min.

[0026] In Schritt b) wird als schwefelsäurehaltige Lösung eine TSA oder SAA-Lösung eingesetzt. Beide Lösungen (und die darauf basierenden Anodisierverfahren) sind im Stand der Technik grundsätzlich bekannt. Beispielsweise offenbart EP 1 233 084 eine Lösung aus 10 bis 200 g/l Schwefelsäure und von 5 bis 200 g/l L(+) Weinsäure zum Einsatz in einem Anodisierverfahren. Die Offenbarung von EP 1 233 084 ist in ihrer Gesamtheit durch diese Bezugnahme hierin mit aufgenommen.

[0027] Auch die TSA Lösung der vorliegenden Erfindung enthält vorzugsweise von 10 bis 200 g/l Schwefelsäure und von 5 bis 200 g/l L(+) weinsäure. Genauer enthält die Lösung von 20 bis 80 g/l Schwefelsäure und von 30 bis 120 g/l L(+) Weinsäure. Desweiteren sind bevorzugt ungefähr 40 g/l Schwefelsäure und ungefähr 80 g/l L(+) Weinsäure enthalten.

[0028] Die in Schritt b) erzeugte 2. Oxidschicht weist in der Regel eine deutlich größere Dicke als die erste Oxidschicht auf und kann in einer Größenordnung von ca. 2-8 µm angegeben werden.

[0029] wie eingangs beschrieben muß die Verfahrensführung im vorliegenden Verfahren so gewählt werden, dass eine Zerstörung der in Schritt a) gebildeten ersten Oxidschicht vermieden wird. Dabei empfiehlt es sich besonders, unter den üblichen Verfahrensbedingungen eine Höchstdauer der Behandlung von 40 min. zu wählen. Die bevorzugte Behandlungsdauer in Schritt b) beträgt somit von 10-40 min.

[0030] Von besonderer Bedeutung ist zusätzlich, dass in Schritt b) eine Prozesstemperatur von 15-35°C eingestellt wird. Bei höheren Temperaturen besteht die Gefahr, dass die erste Oxidschicht (gebildet in Schritt a)) mit größerer Wahrscheinlichkeit wieder abgetragen wird. Temperaturen von unter 15°C führen in der Regel zu einer erhöhten Sprödigkeit der Oberflächen des Werkstückes und sind ebenfalls weniger bevorzugt.

[0031] Die im erfindungsgemäßen Verfahren bearbeiteten Werkstücke auf Basis von Aluminiumlegierungen sind vorzugsweise aus Legierungen der AA 7XXX-, AA 6XXX-, AA 5XXX-, AA 2XXX-Reihe und aus ALi-Legierungen ausgewählt, die im Flugzeugbau Anwendung finden. Insofern durch das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere Bauteile für die Flugzeugindustrie modifiziert werden, ist das verfahren selbstverständlich nicht darauf beschränkt und kann prinzipiell auf jedwedes Werkstück aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen angewandt werden, sei es aus dem Fahrzeugbau oder aus anderen technischen Gebieten.

[0032] In einer Variante sieht das Verfahren der vorliegenden Erfindung vor, vor den Schritten des Behandeln des Werkstückes mit Seltenerdmetallionen und des Anodisierens einen zusätzlichen Schritt des Kontaktierens der Oberfläche des Werkstückes mit einer alkalischen Reinigungslösung zur Entfernung von Verunreinigungen durchzuführen.

[0033] Gemäß einem zweiten Aspekt betrifft die Erfindung ein Werkstück aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, das nach dem vorher geschilderten Ver-

fahren bearbeitet wurde und eine modifizierte multifunktionelle Oberfläche aufweist. Die erzielten Oberflächen erhöhen den Korrosionsschutz des Grundwerkstoffes und weisen eine Oberflächenstruktur auf, die für Klebungen und/oder zum Lackieren hervorragend geeignet ist. Die vorliegende Erfindung wird nunmehr anhand der Figuren und der Beispiele näher erläutert werden.

[0034] In den Figuren zeigen:

Fig. 1 eine wie in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens erzielte äußere "hair brush like" Oberflächenschicht von ca. 60 nm.

Fig. 2 eine Oxiddoppelschicht, wie sie durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung auf ein Werkstück aus einer Aluminiumlegierung aufgebracht worden ist.

Beispiele

[0035] Nach einer üblichen Vorbehandlung, der ein Entfetten und eine basische Beizschritte umfasst, wird die die Pickling Oxidschicht auf das Werkstück aufgebracht, das Werkstück aufgehell - gleichzeitig ein Desmut Behandlung durchgeführt und die "hair brush like" äussere Oberflächenschicht von ca. 50 nm aufgebracht. Im Anodisierschritt wird das werkstück in einem schwefelsäurehaltigen Anodisierbad behandelt und auf eine Schichtdicke von ca. 5 µm eingestellt.

[0036] Typische Verfahrensparameter (geeignet für Aluminium und Aluminium-Legierungen) sind wie folgt:

Pickling Prozess (erste Verfahrensstufe):

[0037]

0,2 mol/l $(\text{NH}_4)_4\text{Ce (IV) (SO}_4)_4$:
2 mol/l H_2SO_4

Prozesstemperatur 60°C, Prozesszeit: 10 Minuten Anodisierung TSA (zweite Verfahrensstufe):

[0038]

Elektrolyt: L(+) Weinsäure 80g/l
 H_2SO_4 40g/l

[0039] Anodisierparameter: Rampe 3 min auf 18 V, Plateau 20 min bei 18 Volt
Die Anodisierung findet bei 30°C statt.

[0040] Ein gutes Ergebnis wurde in folgendem Ausführungsbeispiel erzielt:

[0041] Das Werkstück wird zur Vorbehandlung in einer typischen handelsüblichen Abkochentfettung (silikatifrei, pH 9,5, Phosphat/Boratgerüst) bei 65°C für 15 Minuten entfettet.

[0042] Alte Oxid/Hydroxid Schichten und andere Oberflächenverunreinigungen werden durch eine handelsübliche alkalische Beize für Al-Legierungen (alternative 1m NaOH mit 5 g/l Gluconat Zusatz) bei 60°C für 1 Minute gebeizt. Der Metallabtrag beträgt ca. 3 µm.

[0043] Anschließend wird das Werkstück bei 60°C für 8 Minuten in eine 0,2 molare $\text{Ce (IV) (NH}_4)_4 [\text{SO}_4]_4$ Lösung mit Schwefelsäure metallisch blank gebeizt. Der Oxydaufbau liegt bei ca. 60 nm. Eine mikroskopische Aufnahme der Oberfläche des Werkstücks, das die entstandene Oxidschicht wiedergibt, ist in Fig. 1 dargestellt.

[0044] Nach ausreichendem Spülen wird anschließend in einem TSA Bad (siehe oben) bei 25°C die Anodisierung vorgenommen. Mit 18 Volt angelegter Spannung werden nach ca. 20 Minuten Anodisierschichten von ca. 3 µm erreicht. Die durch $\text{Ce(IV)/Schwefelsäure}$ Behandlung erzeugte Oxidschicht reduziert sich nach der anodischen Behandlung auf ca. 40 nm.

[0045] Fig. 2 zeigt eine Oxiddoppelschicht, wie sie durch dieses Verfahren aufgebracht worden ist.

Anodisierung TSA (zweite Verfahrensstufe):

Elektrolyt: L(+) Weinsäure 80g/l
 H_2SO_4 40g/l

[0046] Anodisierparameter: Rampe 3 min auf 18 V, Plateau 20 min bei 18 Volt

Die Anodisierung findet bei 30 °C statt.

[0047] Ein gutes Ergebnis wurde in folgendem Ausführungsbeispiel erzielt:

[0048] Das Werkstück wird zur Vorbehandlung in einer typischen handelsüblichen Abkochentfettung (silikatifrei, pH 9,5, Phosphat/Boratgerüst) bei 65°C für 15 Minuten entfettet.

[0049] Alte Oxid/Hydroxid Schichten und andere Oberflächenverunreinigungen werden durch eine handelsübliche alkalische Beize für Al-Legierungen (alternative 1m NaOH mit 5 g/l Gluconat Zusatz) bei 60°C für 1 Minute gebeizt. Der Metallabtrag beträgt ca. 3 µm.

[0050] Anschließend wird das Werkstück bei 60°C für 8 Minuten in eine 0,2 molare $\text{Ce(VI)(NH}_4)_4 [\text{SO}_4]_4$ Lösung mit Schwefelsäure metallisch blank gebeizt. Der Oxydaufbau liegt bei ca. 60 nm. Eine mikroskopische Aufnahme der Oberfläche des Werkstücks, das die entstandene Oxidschicht wiedergibt, ist in Fig. 1 dargestellt.

[0051] Nach ausreichendem Spülen wird anschließend in einem TSA Bad (siehe oben) bei 25°C die Anodisierung vorgenommen. Mit 18 Volt angelegter Spannung werden nach ca. 20 Minuten Anodisierschichten von ca. 3 µm erreicht. Die durch $\text{Ce(IV)/Schwefelsäure}$ Behandlung erzeugte Oxidschicht reduziert sich nach der anodischen Behandlung auf ca. 40 nm.

[0052] Fig. 2 zeigt eine Oxiddoppelschicht, wie sie durch dieses Verfahren aufgebracht worden ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbringung einer multifunktionellen Beschichtung auf die Oberfläche eines Werkstückes aus Aluminium oder aus einer Aluminiumlegierung, wobei das Verfahren Folgendes umfasst:

a) Behandeln der Oberfläche des Werkstückes mit einer sauren Lösung, die Seltenerdmetallionen enthält, zur Erzielung einer ersten Oxidschicht auf dem Werkstück; und
b) Anodisieren des Werkstückes zur Erzielung einer zweiten Oxidschicht, wobei das Werkstück in Gegenwart einer wässrigen schwefelsäurehaltigen Lösung als Anode einer elektrischen Zelle dient und die in Schritt a) erhaltene erste Oxidschicht erhalten bleibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Seltenerdmetallion Cer (IV) ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Konzentration der Seltenerdmetallionen in der sauren Lösung in Schritt a) zwischen 0,005 bis 1 mol/l, bevorzugt zwischen 0,01 bis 0,5 mol/l, besonders bevorzugt zwischen 0,1 bis 0,3 mol/l beträgt

4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Prozesstemperatur in Schritt a) auf 50-80°C eingestellt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die in Schritt a) erzielte erste Oxidschicht eine Dicke von 20-100 nm, bevorzugt ungefähr 50 nm beträgt.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die in Schritt a) eingesetzte saure Lösung einen pH von < 1, bevorzugt einen pH von < 0,5 aufweist.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die in Schritt a) verwendete Lösung Schwefelsäure enthält.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Behandlung in Schritt a) eine Zeitdauer von 2 min. bis zu 60 min., bevorzugt ungefähr 10 min. beträgt.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der sauren Lösung in Schritt a) Cer(IV)sulfat und/oder Ammoniumcer(IV)sulfat enthalten ist.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, bei dem in Schritt b) als schwefelsäurehaltige Lösung eine Schwefelsäure und

Weinsäure (TSA) oder Schwefelsäure (SAA) enthaltende Lösung eingesetzt wird, wobei die TSA Lösung bevorzugt von 10 bis 200 g/l Schwefelsäure und von 5 bis 200 g/l L(+) Weinsäure, besonders bevorzugt von 20 bis 80 g/l Schwefelsäure und von 30 bis 120 g/l L(+) Weinsäure, am meisten bevorzugt ungefähr 40 g/l Schwefelsäure und ungefähr 80 g/l L(+) Weinsäure enthält.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, bei dem in Schritt b) eine zweite Oxidschicht mit einer Schichtdicke von 2-8 µm erzielt wird, und/oder wobei in Schritt b) eine Behandlungsdauer von 10-40 min. gewählt wird, und/oder wobei in Schritt b) eine Prozesstemperatur von 15-35°C eingestellt wird.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Aluminiumlegierung ausgewählt ist aus Legierungen der AA 7XXX-, AA 6XXX-, AA 5XXX-, AA 2XXX-Reihe und aus ALi-Legierungen.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, bei dem vor den Schritten des Behandeln des Werkstückes mit Seltenerdmetallionen und des Anodisierens ein zusätzlicher Schritt des Kontaktierens der Oberfläche des Werkstückes mit einer alkalischen Reinigungslösung zur Entfernung von Verunreinigungen durchgeführt wird.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, bei dem es sich bei den Werkstücken um Bauteile für den Flugzeugbau handelt.

15. Werkstück aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, das eine multifunktionelle Oberfläche aufweist, die nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche erhalten wird.

Claims

1. Method of applying a multifunctional coating to the surface of a workpiece consisting of aluminium or of an aluminium alloy, wherein the method comprises the steps of:

a) treating the surface of the workpiece with an acidic solution which contains rare-earth metal ions, to produce a first oxide layer on the workpiece; and

b) anodising the workpiece to produce a second oxide layer, wherein the workpiece serves as an anode of an electrical cell in the presence of an aqueous sulphuric acid-containing solution, and the first oxide layer obtained in step a) is re-

tained.

2. Method as claimed in claim 1, wherein the rare-earth metal ion is cerium (IV).
3. Method as claimed in claim 1 or 2, wherein the concentration of the rare-earth metal ions in the acidic solution in step a) is between 0.005 to 1 mol/l, preferably between 0.01 to 0.5 mol/l, particularly preferably between 0.1 to 0.3 mol/l.
4. Method as claimed in any one or several of the preceding claims, wherein the process temperature in step a) is set to 50-80°C.
5. Method as claimed in any one or several of the preceding claims, wherein the first oxide layer obtained in step a) has a thickness of 20-100 nm, preferably approximately 50 nm.
6. Method as claimed in any one or several of the preceding claims, wherein the acidic solution used in step a) has a pH of <1, preferably a pH of <0.5.
7. Method as claimed in any one or several of the preceding claims, wherein the solution used in step a) contains sulphuric acid.
8. Method as claimed in any one or several of the preceding claims, wherein the treatment in step a) lasts from 2 min to 60 min, preferably approximately 10 min.
9. Method as claimed in any one or several of the preceding claims, wherein the acidic solution in step a) contains cerium (IV) sulphate and/or ammonium cerium (IV) sulphate.
10. Method as claimed in any one or several of the preceding claims, wherein a solution containing sulphuric acid and tartaric acid (TSA) or sulphuric acid (SAA) is used in step b) as the solution containing sulphuric acid, wherein the TSA solution preferably contains from 10 to 200 g/l of sulphuric acid and from 5 to 200 g/l of L(+) tartaric acid, particularly preferably from 20 to 80 g/l of sulphuric acid and from 30 to 120 g/l of L(+) tartaric acid, most preferably approximately 40 g/l of sulphuric acid and approximately 80 g/l of L(+) tartaric acid.
11. Method as claimed in any one or several of the preceding claims, wherein a second oxide layer having a layer thickness of 2-8 µm is produced in step b), and/or wherein a treatment duration of 10 to 40 minutes is selected in step b), and/or wherein a process temperature of 15-35°C is set in step b).
12. Method as claimed in any one or several of the pre-

ceding claims, wherein the aluminium alloy is selected from alloys of the AA 7XXX, AA 6XXX, AA 5XXX, AA 2XXX series and from AlLi alloys.

- 5 13. Method as claimed in any one or several of the preceding claims, wherein prior to the steps of treating the workpiece with rare-earth metal ions and anodising, an additional step of contacting the surface of the workpiece with an alkaline cleaning solution is carried out to remove impurities.
- 10 14. Method as claimed in any one or several of the preceding claims, wherein the workpieces are components for aircraft construction.
- 15 15. Workpiece consisting of aluminium or an aluminium alloy which has a multifunctional surface which is obtained according to the method as claimed in any one or several of the preceding claims.

Revendications

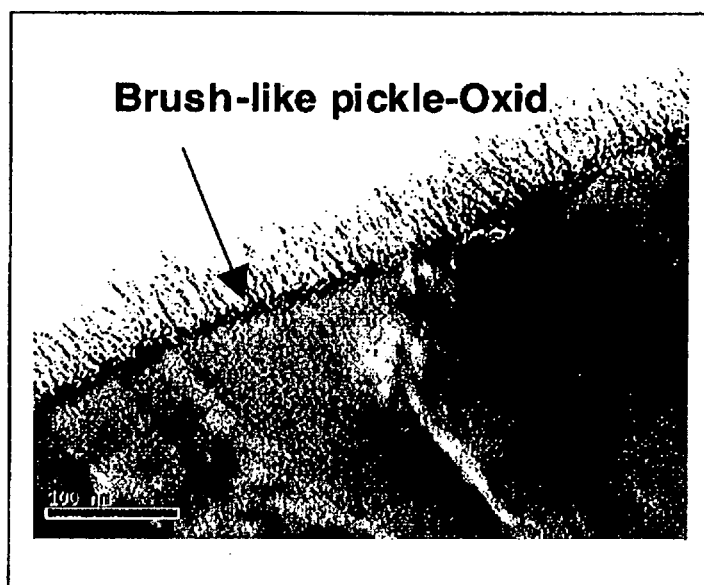
1. Procédé pour appliquer un revêtement multifonctionnel à la surface d'une pièce en aluminium ou en alliage d'aluminium, le procédé comprenant les opérations suivantes :

- a) traiter la surface de la pièce à l'aide d'une solution acide qui contient des ions métalliques de terre rare pour obtenir une première couche d'oxyde sur la pièce ; et
- b) anodiser la pièce pour obtenir une deuxième couche d'oxyde, la pièce servant d'anode à une cellule électrique en présence d'une solution aqueuse qui contient de l'acide sulfurique et la première couche d'oxyde obtenue à l'étape a) étant conservée.

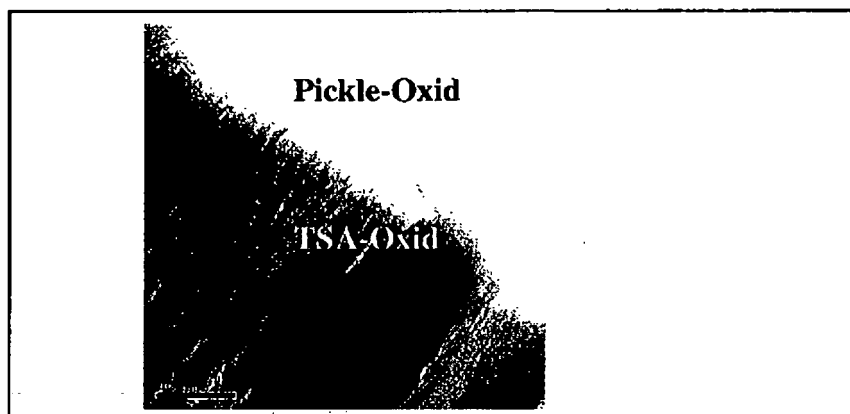
- 40 2. Procédé selon la revendication 1, d'après lequel l'ion métallique de terre rare est Cer(IV).
- 45 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, d'après lequel la concentration en ions métalliques de terre rare dans la solution acide à l'étape a) est comprise entre 0,005 et 1 mol/l, de préférence entre 0,01 et 0,5 mol/l, tout particulièrement entre 0,1 et 0,3 mol/l.
- 50 4. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, d'après lequel la température de traitement à l'étape a) est réglée à 50-80 °C.
- 55 5. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, d'après lequel la première couche d'oxyde obtenue à l'étape a) a une épaisseur de 20 à 100 nm, de préférence d'environ 50 nm.
6. Procédé selon une ou plusieurs des revendications

précédentes, d'après lequel la solution acide utilisée à l'étape a) a un pH < 1, de préférence un pH < 0,5.

7. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, d'après lequel la solution utilisée à l'étape a) contient de l'acide sulfurique. 5
8. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, d'après lequel le traitement à l'étape a) a une durée comprise entre 2 mn et 60 mn, de préférence une durée d'environ 10 mn. 10
9. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, d'après lequel la solution acide de l'étape a) contient du sulfate de Cer(IV) et/ou du sulfate d'ammonium et de Cer(IV). 15
10. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, d'après lequel la solution contenant de l'acide sulfurique utilisée à l'étape b) est une solution qui contient de l'acide sulfurique et de l'acide tartrique (TSA) ou de l'acide sulfurique (SAA), la solution TSA contenant de préférence de 10 à 200 g/l d'acide sulfurique et de 5 à 200 g/l d'acide tartrique L(+), plus particulièrement de 20 à 80 g/l d'acide sulfurique et de 30 à 120 g/l d'acide tartrique L(+), tout particulièrement environ 40 g/l d'acide sulfurique et environ 80 g/l d'acide tartrique L(+). 20
25
11. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, d'après lequel on obtient à l'étape b) une deuxième couche d'oxyde d'une épaisseur de 2 à 8 μm et/ou la durée de traitement choisie à l'étape b) est de 10 à 40 mn, et/ou la température opératoire réglée à l'étape b) est de 15 à 35°C. 30
35
12. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, d'après lequel l'alliage d'aluminium est choisi parmi les alliages de série AA 7XXX, AA 6XXX, AA 5XXX, AA 2XXX et parmi les alliages AlLi. 40
13. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, d'après lequel on réalise, avant les étapes de traitement de la pièce à l'aide d'ions métalliques de terre rare et d'anodisation, une étape supplémentaire consistant à mettre la surface de la pièce en contact avec une solution alcaline de nettoyage afin d'éliminer les impuretés. 45
14. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, d'après lequel les pièces en question sont des composants pour la construction aéronautique. 50
15. Pièce en aluminium ou en alliage d'aluminium comportant une surface multifonctionnelle obtenue d'après le procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes. 55



Figur 1



Figur 2

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 5486283 A [0003]
- GB 1555940 A [0003]
- US 4085012 A [0003]
- US 4894127 A [0003]
- EP 1233084 A2 [0003]
- US 6503565 B [0005] [0022]
- EP 1233084 A [0026]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **Domingues, L. et al.** Corrosion Behaviour of Environmentally Friendly Treatments for Aluminium Alloys. *Key Engineering Materials*, 2002, vol. 230 (232), 392-395 [0006]