

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. August 2009 (13.08.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/098099 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C25D 11/08 (2006.01) C23C 22/56 (2006.01)
C25D 11/16 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/050138

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Januar 2009 (07.01.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2008 008 055.1
8. Februar 2008 (08.02.2008) DE
61/065,145 8. Februar 2008 (08.02.2008) US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **AIRBUS OPERATIONS GMBH** [DE/DE];
Kreetslag 10, 21129 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KOCK, Erich**
[DE/DE]; Gravelottestrasse 61, 28211 Bremen (DE).
VULLIET, Philippe [DE/DE]; Langemarckstrasse
131/133, 28199 Bremen (DE).

(74) Anwalt: **PECKMANN, Ralf**; Friedrichstrasse 31, 80801
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: MULTIFUNCTIONAL COATING OF ALUMINIUM PIECES

(54) Bezeichnung: MULTIFUNKTIONELLE BESCHICHTUNG VON ALUMINIUMTEILEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for application of a multifunctional coating to the surface of a workpiece made from aluminium or an aluminium alloy. The invention further relates to a workpiece, which may be produced by such a method.

(57) Zusammenfassung: 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.



WO 2009/098099 A2

5

Multifunktionelle Beschichtung von Aluminiumteilen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbrin-
10 gung einer multifunktionellen Beschichtung auf die Oberfläche
eines Werkstückes aus Aluminium oder aus einer Aluminiumle-
gierung. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Werkstück, das
durch ein solches Verfahren herstellbar ist.

15 Das Aufbringen einer Anodisierschicht auf Aluminiumwerkstoffe
soll dazu dienen, die Oberflächeneigenschaften zu verändern.
Anodisierschichten sind Schichten, die je nach Versuchspara-
metern verschiedene Oberflächenmorphologien und Porenstruktu-
ren aufweisen können. Die Aufgaben einer Anodisierschicht
20 lassen sich im Wesentlichen auf drei Funktionalitäten redu-
zieren: Sie sollen den Korrosionsschutz des Grundwerkstoffes
erhöhen und eine Oberflächenstruktur aufweisen, die für Kle-
bungen und/oder zum Lackieren geeignet ist.

25 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 Ano-
30 disierschicht zur Verfügung, die korrosionsbeständig ist.
Gleichzeitig ist die Oberflächenmorphologie einer Chromsäu-
reanodisierschicht so beschaffen, dass sie für zu lackierende
Bauteile brauchbar ist. Klebefügteile werden mit diesem Ver-
fahren behandelt unter der Voraussetzung, dass vor dem Anodi-
35 sieren ein Chrom-Schwefelsäure Beizen appliziert wird. Für
die normale Farbbeschichtung reicht ein Beizen ohne spezifi-
sche 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 Aluminiumbauteile versehen.

- 5 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
10 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).
- 15 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
20 Verfügung, deren Oberflächenmorphologie für Klebefügeteile geeignet ist, unter der Voraussetzung, dass ein Chrom-Schwefelsäure Beizen (FPL) eingesetzt wird.
- 25 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.
- 30 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 wei-
35 teres 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.

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 Anodisierungsprozess 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-Anodisierschicht PSA bietet keinen Korrosionsschutz.

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

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

10

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

15 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).

20

Der vorliegenden Erfindung liegt demgegenüber die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Aufbringung einer multifunktionalen 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.

25

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

35

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

Oxid für die Performance im Zusammenhang mit Lack oder Klebapplikation nutzen zu können ist der Anodisierprozess 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.

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.

Der Anodisierschritt 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).

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

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 Aluminium-Baureihen, die im Flugzeugbau verwendet werden: AA 7XXX, AA 6XXX, AA 5XXX, AA 2XXX-Reihe und AlLi Legierungen. Als Halb-

zeug kommen Bleche, Platten, Gusslegierungen, Strangpressteile und Schmiedeteile in Frage.

5 - 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.

10

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

15

Die vorliegende Erfindung ist insbesondere auf Folgendes gerichtet:

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:

20

a) Behandeln der Oberfläche des Werkstückes mit einer sauren Lösung, die Seltenerdmetallionen enthält, zur Erzielung einer ersten Oxidschicht auf dem Werkstück; und

25

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.

30

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 Anodisierschritt.

35

Die Kombination der beiden Schritte wurde bisher nicht in Erwägung gezogen, da bei Durchführung des Anodisierschrittes und der dabei verwendeten Reaktionsumstände von einer Zerstö-

rung der ersten, bei der Behandlung mit Seltenerdmetallionen erzeugten Oxidschicht auszugehen war.

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, multifunktionalen Beschichtungen auf Aluminium-Werkstücken führt.

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.

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

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.

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.

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.

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.

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.

10

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.

20

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.

25

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.

30

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.

35

zu wählen. Die bevorzugte Behandlungsdauer in Schritt b) beträgt somit von 10-40 min.

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.

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 AlLi-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.

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.

Gemäß einem zweiten Aspekt betrifft die Erfindung ein Werkstück aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, das nach dem vorher geschilderten Verfahren 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.

5 In den Figuren zeigen:

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

10

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

15

Beispiele

Nach einer üblichen Vorbehandlung, der ein Entfetten und eine
20 basische Beizschritte umfasst, wird die die Pickling Oxidschicht auf das Werkstück aufgebracht, das Werkstück aufgehellt - 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
25 Schichtdicke von ca. 5 µm eingestellt.

Typische Verfahrensparameter (geeignet für Aluminium und Aluminium-Legierungen)

30 sind wie folgt:

Pickling Prozess (erste Verfahrensstufe):

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

2 mol/l H_2SO_4

35 Prozesstemperatur 60°C, Prozesszeit: 10 Minuten

Anodisierung TSA (zweite Verfahrensstufe):

Elektrolyt: L(+) Weinsäure 80g/l
H₂SO₄ 40g/l

- 5 Anodisierparameter: Rampe 3 min auf 18 V, Plateau 20 min bei 18 Volt

Die Anodisierung findet bei 30 °C statt.

- 10 Ein gutes Ergebnis wurde in folgendem Ausführungsbeispiel erzielt:

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

- 15 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.

- 20 Anschließend wird das Werkstück bei 60°C für 8 Minuten in eine 0,2 molare Ce(VI) (NH₄)₄[SO₄]₄ Lösung mit Schwefelsäure metallisch blank gebeizt. Der Oxidaufbau liegt bei ca. 60 nm.
- 25 Eine mikroskopische Aufnahme der Oberfläche des Werkstücks, das die entstandene Oxidschicht wiedergibt, ist in Fig. 1 dargestellt.

- 30 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 Anodisierungsschichten von ca. 3 µm erreicht. Die durch Ce(IV)/Schwefelsäure Behandlung erzeugte Oxidschicht reduziert sich nach der anodischen Behandlung auf ca. 40 nm.

- 35 Fig. 2 zeigt eine Oxiddoppelschicht, wie sie durch dieses Verfahren aufgebracht worden ist.

P a t e n t a n s p r ü c h e

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 beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem die Konzentration der Seltenerdmetallionen in der sauren Lösung zwischen 0,01 bis 0,5 mol/l beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die Konzentration der Seltenerdmetallionen in der sauren Lösung zwischen 0,1 bis 0,3 mol/l beträgt
6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Prozesstemperatur in Schritt a) auf 50-80°C eingestellt wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die in Schritt a) erzielte erste Oxidschicht eine Dicke von 20-100 nm aufweist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die erzielte Schichtdicke ungefähr 50 nm beträgt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die in Schritt a) eingesetzte saure Lösung einen pH von < 1 aufweist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Lösung einen pH von < 0,5 aufweist.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die in Schritt a) verwendete Lösung Schwefelsäure enthält.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Behandlung in Schritt a) eine Zeitdauer von 2 min. bis zu 60 min. aufweist.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Behandlungsdauer ungefähr 10 min. beträgt.
14. 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.
15. 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.
16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die TSA Lösung von 10 bis 200 g/l Schwefelsäure und von 5 bis 200 g/l L(+) Weinsäure enthält.
17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei von 20 bis 80 g/l Schwefelsäure und von 30 bis 120 g/l L(+) Weinsäure enthalten sind.

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei ungefähr 40 g/l Schwefelsäure und ungefähr 80 g/l L(+) Weinsäure enthalten sind.

19. 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.

20. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei in Schritt b) eine Behandlungsdauer von 10-40 min. gewählt wird.

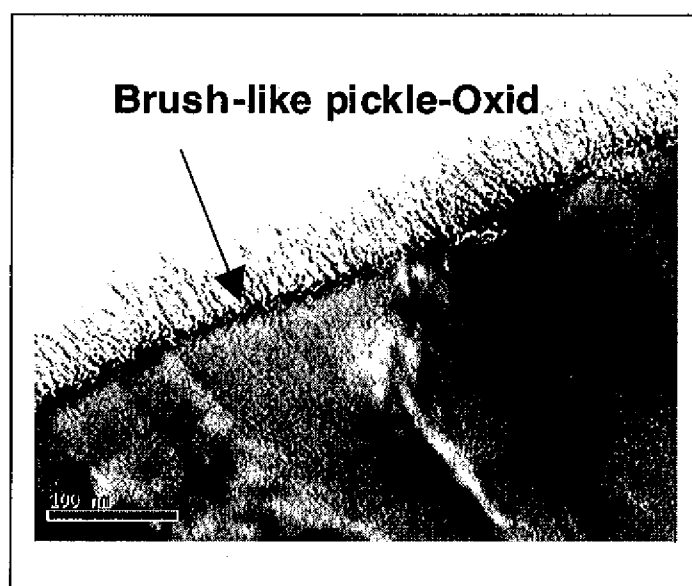
21. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei in Schritt b) eine Prozesstemperatur von 15-35°C eingestellt wird.

22. 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 AlLi-Legierungen.

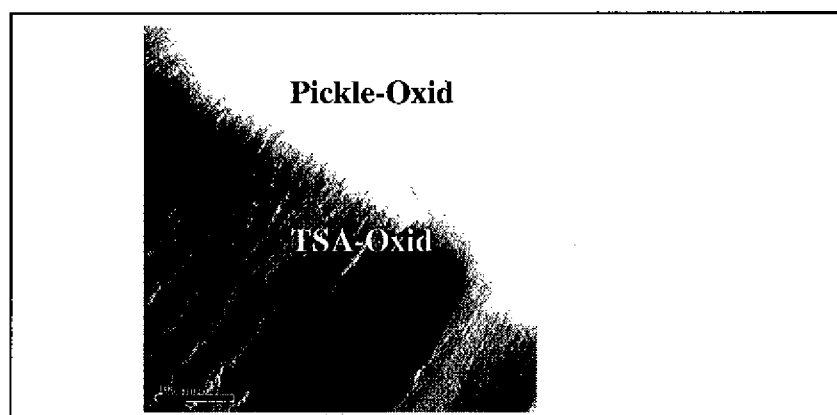
23. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, bei dem vor den Schritten des Behandeln des Werkstückes mit Seltenerdmetallionen und des Anodisierens ein zusätzlicher Schritt des Kontaktierens der Oberfläche des Werkstückes mit einer alkalischen Reinigungslösung zur Entfernung von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

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

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



Figur 1



Figur 2