

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Numéro de publication: **0 321 536 B1**

12

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

45 Date de publication de fascicule du brevet: **04.08.93** 51 Int. Cl.⁵: **C25D 11/34**

21 Numéro de dépôt: **88905883.0**

22 Date de dépôt: **23.06.88**

86 Numéro de dépôt internationale :
PCT/FR88/00334

87 Numéro de publication internationale :
WO 88/10328 (29.12.88 88/28)

54 **PROCEDE D'ANODISATION PASSIVANTE DU CUIVRE EN MILIEU DE FLUORURES FONDUS.
APPLICATION A LA PROTECTION DE PIECES EN CUIVRE DES ELECTROLYSEURS FLUOR.**

30 Priorité: **26.06.87 FR 8709574**

43 Date de publication de la demande:
28.06.89 Bulletin 89/26

45 Mention de la délivrance du brevet:
04.08.93 Bulletin 93/31

84 Etats contractants désignés:
DE FR GB IT

56 Documents cités:

**Electrodeposition and Surface Treatment,
Vol. 1, No.3, 1972/1973 Elsevier Sequoia S.A.
(Lausanne,CH) K.D.Beccu et al.: "An inorganic
coating process providing copper with
an electrically insulating layer by anodisa-
tion in non aqueous fluoride electrolytes",
pages 253-265**

**Chemical Abstracts, Vol. 91, No.2, 1979
(Columbus, Ohio,US) see page 413, abstract
11360x**

73 Titulaire: **COMURHEX Société pour la Conver-
sion de l'Uranium en Métal et Hexafluorure
Tour Manhattan La Défense 2 6, place de
l'Iris
F-92400 Courbevoie(FR)**

72 Inventeur: **GERMANAZ, Patrick
26, rue Abbé-de-l'Épée Château Double-
Deux
F-13090 Aix-en-Provence(FR)
Inventeur: LAMIRAULT, Sylvie
5, rue Jules-Ferry
F-38500 Voiron(FR)
Inventeur: PICARD, Gérard
57, rue Dalayrac
F-94120 Fontenay-sous-Bois(FR)**

74 Mandataire: **Vanlaer, Marcel et al
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cédex 3 (FR)**

EP 0 321 536 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne un procédé d'anodisation passivante de pièces de cuivre en milieu de fluorures fondus formant une couche protectrice adhérente à fort taux de recouvrement; ce procédé est applicable particulièrement, mais non exclusivement, à la protection des pièces de cuivre utilisées dans les électrolyseurs pour production du fluor.

ETAT DE LA TECHNIQUE

Dans le procédé d'obtention du fluor par électrolyse on utilise un bain de fluorures fondus, qui est en général un mélange de fluorure d'hydrogène et de fluorures des métaux alcalins et/ou d'ammonium. Les anodes en matière carbonée sont immergées verticalement dans le bain et sont alimentées en courant électrique par des amenées de courant habituellement en cuivre. La jonction Cuivre anode, qui représente un point faible, est effectuée habituellement au sommet de l'anode, dans ce cas l'amenée de courant en Cuivre et la jonction Cuivre-anode sont partiellement immergées dans le bain et sont soumises à l'action du bain et des bulles de fluor dégagées à l'anode. Une passivation du Cuivre se produit d'une part du fait du trempage dans le bain de fluorures liquides, d'autre part par anodisation lors de la mise sous tension de la cellule d'électrolyse, mais les propriétés de la couche obtenue sont très insuffisantes pour assurer une protection efficace du cuivre. Il se produit ainsi une dissolution du cuivre entraînant la détérioration du contact cuivre-anode lente et régulière, nécessitant l'arrêt et la remise à neuf de la cellule d'électrolyse, en particulier la réfection des amenées de courant et le changement de l'anode. Cette remise à neuf intervient environ une fois par an.

La jonction Cuivre-anode peut également et avantageusement être effectuée par le bas. Dans ce cas, les amenées de courant en cuivre traversent l'épaisseur totale du bain avant d'être reliées aux pieds des anodes. Il est alors nécessaire de les isoler pour en éviter la dissolution; on peut par exemple réaliser des gainages résistants au bain. Un dispositif de ce genre est décrit dans le brevet SU 193 454, qui décrit un gainage des amenées de courant effectué par du magnésium et la protection des contacts cuivre-anode par un isolant chimiquement inerte (hydrocarbure fluoré). De telles protections sont délicates à mettre en oeuvre et utilisent des produits onéreux.

Cependant, on connaît par le document "Electrodeposition and surface treatment" 1(3)-1973- p. 256-265 (Battelle), un traitement de passi-

vation anodique du cuivre dans un bain liquide KF-HF. Pour former la couche passivante ce document décrit un courant de passivation anodique constant d'au moins 0,4 A/dm² dans un bain équimoléculaire KF-HF à 245 °C, le temps d'application de ce courant étant d'autant plus court que ledit courant est plus élevé; pour une durée de passivation supérieure à environ 60 min, on note que la valeur du courant de passivation est toujours comprise entre 0,4 et 0,45 A/dm² (fig. 2), autrement dit que 0,4 A/dm² représente une valeur asymptotique minimum du courant de passivation.

Ce document décrit également une passivation anodique du cuivre dans un bain de HF anhydre à 20 °C et dans ce cas la valeur asymptotique minimum du courant d'anodisation est d'environ 0,15 A/dm².

La difficulté de réduire significativement la corrosion du Cuivre et d'éviter les détériorations des contacts cuivre-anode dans des bains liquides KF-x HF (dans toute la description, l'expression KF-x HF signifiera un mélange où le nombre de moles d'HF est exclusivement égal ou voisin de 2) en vue de la production électrolytique du fluor, limite actuellement la mise au point et le développement d'électrolyseur fluor plus performants.

OBJET DE L'INVENTION

Ainsi, la demanderesse a poursuivi ses recherches dont l'objet principal est l'obtention d'une passivation durable et efficace du cuivre dans un bain de fluorures liquide à l'aide d'un procédé simple à mettre en oeuvre. En particulier cette passivation doit protéger durablement et efficacement le cuivre dans les conditions rencontrées lors de la production électrolytique du fluor; elle doit notamment résister à l'action des bains d'électrolyse KF, xHF, du fluor produit et du courant d'électrolyse.

Un autre objet est l'obtention ou l'élaboration contrôlée d'une couche protectrice du cuivre en milieu de fluorures fondus qui soit étanche et qui présente une forte adhérence sur le substrat de cuivre et un taux de recouvrement élevé dudit substrat.

Un autre objet est d'obtenir une couche isolante électriquement.

Un autre objet est d'obtenir une couche qui soit mince tout en présentant, grâce à la forte cohésion des particules qui la constitue, de bonnes caractéristiques mécaniques, notamment résistance à l'abrasion, aux frottements, aux chocs...

Un autre objet de l'invention est d'utiliser un procédé électrochimique qui permette d'effectuer cette passivation dans les cuves et sur le site de production, ouvrant la mise en production desdites cuves.

Un autre objet est d'éviter la dissolution lente du cuivre et la dégradation des liaisons cuivre-anode durant l'électrolyse de bains de fluorures liquides et particulièrement du bain KF, xHF.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

L'invention est un procédé d'anodisation passive de pièces en cuivre en milieu KF, xHF (x voisin de 2) liquide permettant d'obtenir une couche protectrice adhérente, résistante mécaniquement et électriquement, à fort taux de recouvrement du substrat de cuivre, caractérisé en ce que lesdites pièces en cuivre, une fois immergées dans le bain KF, xHF liquide, sont soumises à un courant anodique de densité surfacique faible, calculée par rapport à la surface de cuivre immergée, inférieure à 0,1 A/dm², ce courant étant maintenu soit à une valeur constante en fonction du temps, soit à une valeur variable. Ce traitement est appliqué pendant une durée variable qui est toujours supérieure à une valeur limite dépendante de la valeur de la densité de courant anodique.

Le bain est constitué d'un mélange KF, xHF liquide dont la teneur en HF est comprise de préférence entre 38 et 42,5 % ; ce mélange est utilisé habituellement comme bain pour la production électrolytique du fluor. Le bain doit être liquide ; il est avantageux d'opérer dans des conditions telles (de température et de concentration) que la tension de vapeur de HF ne dépasse pas 50 mm de mercure, ou qu'il n'y ait pas plus de 7 % (poids) d'HF entraîné par les gaz. Ainsi, il est avantageux d'opérer à une température comprise entre 85 et 105 °C.

Pour ce type de bain, utilisé dans la production électrolytique du fluor, la demanderesse a recherché un procédé de passivation du cuivre par anodisation, procédé qui doit être tel que la couche protectrice formée résiste à la fois à l'action du bain qui est acide (présence de 2 HF) et à l'action du fluor qui se dégage au cours de l'électrolyse. Un tel bain est essentiellement différent de ceux décrits par Battelle qui sont (i) l'un très basique compte tenu de la présence d'une seule molécule HF liée à la molécule de KF, la dissociation donnant les espèces F⁻ et HF⁻, (ii) l'autre exempt de KF. Dans de tels bains, l'activité des constituants est différente de celle rencontrée dans les bains utilisés dans l'invention et les températures décrites y sont également très différentes.

Il s'ensuit que Battelle décrit des intensités d'anodisation supérieures à une valeur plancher (par exemple 0,4 A/dm², elle-même largement supérieure à l'intensité maximum prescrite par la demanderesse.

De ce fait, les conditions de formation (notamment de nucléation, de croissance...) de la

couche passivante, décrites par Battelle sont très différentes et procurent à ladite couche des propriétés, par exemple d'homogénéité de densité d'adhérence, également très différentes. Ces conditions opératoires ne sont ainsi pas utilisables pour prévoir les conditions de formation d'une couche protectrice en milieu KF, xHF, répondant aux exigences de la demanderesse, couche qui doit être résistante au bain, au dégagement du fluor et aux conditions électriques lors de l'électrolyse, et qui soit également adhérente, compacte et solide au cours du temps.

Selon l'invention, une tension continue est appliquée entre la pièce de cuivre à protéger et une cathode en matériau quelconque conducteur, par exemple en acier, également immergée dans le bain. Cette tension de même que la forme, l'emplacement, l'écartement, etc.. de la cathode sont tels que la densité de courant en tous points de la surface à protéger soit uniforme et maintenue à une valeur faible.

La faible densité de courant appliquée à la surface à protéger peut être maintenue à une valeur constante en fonction du temps, et pendant toute la durée du traitement, dans ce cas le traitement d'anodisation est dit à mode constant; elle peut aussi avoir une valeur variable dans ce cas le traitement est dit à mode variable.

On a intérêt à utiliser les plus faibles densités de courant possibles; en effet, pour les faibles valeurs de densité de courant, le taux de recouvrement du substrat et la compacité de la couche protectrice sont meilleurs. Par ailleurs, la qualité de la couche protectrice obtenue par le traitement anodique est d'autant meilleure que la durée du traitement est plus longue.

Cependant, pour des densités de courant trop faibles, la durée de traitement augmente exponentiellement et devient prohibitive; de même pour une densité de courant donnée, la qualité de la couche protectrice formée n'évolue pratiquement plus quand on prolonge exagérément la durée de traitement. Ainsi, la densité de courant doit être inférieure à 0,1 A/dm², mais de préférence inférieure à 0,05 A/dm² et plus particulièrement inférieure à 0,025 A/dm². En ce qui concerne la durée de traitement, pratiquement mais non limitativement, elle n'excède pas 20 h et de préférence 15 h, et en conséquence on évite d'utiliser, en mode constant, une densité de courant inférieure à 0,01 A/dm². Pour les densités de courant à la limite supérieure de 0,1 A/dm², la durée de traitement est généralement supérieure à 0,5 h mais pour des densités de courant de l'ordre de 0,05 A/dm², il est d'usage d'utiliser des durées de traitement comprises entre 2 et 4 h.

La courbe de la figure 1 donne une illustration de ce que peut être la relation entre la densité de

courant (portée en ordonnée) et le temps de traitement (porté en abscisse) pour l'obtention d'une même couche protectrice dans le cas où on maintient la densité de courant (ou l'intensité) constante au cours du traitement, pour un bain KF, xHF, contenant 40,5 % poids de HF.

Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention (mode variable) la densité de courant appliquée est variable en fonction du temps, tout en restant à l'intérieur des limites décrites ci-dessus. En particulier, on peut faire alterner des séquences de mise sous tension (densité de courant non nulle) et des séquences de relaxation (tension et courant nuls); les valeurs des densités de courant utilisées pendant chaque séquence d'anodisation peuvent être constantes ou variables, elles peuvent être les mêmes ou être différentes d'une séquence à l'autre; les durées de chaque séquence d'anodisation peuvent être les mêmes ou être différentes; les durées de chaque séquence de relaxation peuvent être les mêmes ou être différentes et sont indépendantes des durées des séquences d'anodisation. Dans ce cas, certaines séquences d'anodisation peuvent avoir des densités de courant inférieures à 0,01 A/dm².

Ce mode dit variable de réalisation de l'invention permet de réduire la durée totale du traitement par rapport au mode dit constant et permet également de diminuer à chaque séquence d'anodisation la valeur de la densité de courant utilisée.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir une passivation du cuivre durable et efficace dans les bains de fluorures fondus grâce à l'obtention d'une couche protectrice formée essentiellement d'un fluorure mixte de cuivre, qui se révèle avoir un fort taux de recouvrement du substrat de cuivre, une grande compacité de l'arrangement des particules élémentaires, une forte adhérence et une résistivité importante. Cette couche évite ainsi la dissolution anodique du cuivre.

Ces propriétés sont d'autant plus marquées que la densité de courant est plus faible et que le temps de traitement est plus long.

Ces propriétés sont mises en évidence par la mesure du courant de fuite passant à travers la couche protectrice formée, à l'aide d'une tension donnée appliquée de part et d'autre de ladite couche. En général on le mesure, la pièce étant immergée dans un bain conducteur, par exemple le bain de passivation, en appliquant une tension continue entre ladite pièce et une autre électrode plongeante.

Ainsi, une pièce de cuivre passivée, selon l'art antérieur, par simple trempage dans un bain liquide KF, xHF, a un courant de fuite de 25 mA/dm² sous 5V.

Par contre, une pièce passivée selon le procédé de l'invention dans ce même type de bain a un cou-

rant de fuite ne dépassant pas 5 mA/dm² sous 10 V, et habituellement proche de ou inférieur à 3 mA/dm² sous 10 V.

La couche protectrice est également mécaniquement résistante, de plus elle est très mince de sorte qu'elle n'altère pas de façon significative les cotes des pièces passivées, ni leur géométrie.

Le procédé selon l'invention est applicable à la passivation de toutes sortes de pièces en Cuivre devant être par la suite utilisées en milieu de fluorures, fondus ou en solution aqueuse.

Les pièces en cuivre passivées à l'aide du procédé selon l'invention offrent une très bonne résistance à la corrosion chimique dans tous les milieux contenant des fluorures en particulier les bains de fluorures fondus et plus spécialement les bains contenant au moins du fluorure d'hydrogène et un fluorure des métaux alcalins ou d'ammonium. Du fait que la couche protectrice présente une bonne adhérence et des propriétés mécaniques nettement améliorées, il est possible d'utiliser les pièces passivées en milieu calme ou agité, homogène ou hétérogène.

Mais le procédé trouve son champ particulier d'application dans la passivation et la protection des pièces en Cuivre, notamment barres d'amenée de courant aux électrodes, implantées dans les électrolyseurs fluor utilisant comme électrolyte des bains liquide KF, xHF, grâce à la qualité améliorée de la couche formée qui résiste bien au bain, au fluor et au courant. Le fait que ces pièces soient sous tension, n'altère pas leur résistance à la corrosion.

On peut mesurer l'usure de pièces passivées selon le procédé de l'invention en les plongeant dans le bain fondu et en les soumettant à une tension anodique pendant une semaine, comme mentionné plus haut, et en pesant la pièce avant et après le traitement. On a ainsi noté les résultats suivants sur des disques cylindriques de diamètre 35 mm, dont les arêtes ont été arrondies et dans un bain KF, xHF:

- pour une pièce passivée par simple trempage selon l'art antérieur et soumise à une tension anodique de 5 V, le courant de fuite est de 25 mA/dm², la perte de poids correspond à une usure de 3 mm/an;
- pour une pièce passivée selon le procédé de l'invention, soumise à une tension anodique de 10 V :
 - . si le courant de fuite est de 3 mA/dm², la perte de poids correspond à une usure de 0,35 mm/an,
 - . si le courant de fuite est de 3,5 mA/dm², l'usure correspondante est de 0,4 mm/an,
 - . si le courant de fuite est de 5 mA/dm², l'usure correspondante est inférieure à 0,6 mm/an.

La très bonne qualité de la passivation obtenue permet dans l'application à l'électrolyse du fluor d'augmenter la durée de vie des dites pièces en cuivre jusqu'à au moins cinq ans, et de mettre en oeuvre de nouvelles technologies de cellules d'électrolyse, en particulier l'alimentation des anodes par le bas sachant que des pièces de cuivre passivées selon le procédé peuvent être immergées et mises sous tension sans problème.

EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent de façon non limitative différentes conditions opératoires du procédé selon l'invention.

Exemple 1

Passivation à l'aide d'un courant d'intensité constante.

On soumet un disque de cuivre de type Cu a 1 de diamètre 35 mm, de surface totale 0,2 dm² à une tension anodique telle que l'intensité soit maintenue constante à une valeur de 3 mA (0,015 A/dm²) pendant 12h30 min, avec une cathode en acier identique à l'anode, dans un bain KF, xHF contenant 40,5 % poids de HF, à 95 °C.

Après traitement, le courant de fuite observé sous une tension de 10 V est de 3,5 mA/dm².

Exemple 2

Passivation par paliers de densité de courant d'anodisation décroissante, alternés avec des temps de relaxation (mode variable).

Le disque de cuivre et le bain sont identiques à ceux de l'Exemple 1. La procédure de traitement est la suivante :

- tension anodique telle que l'intensité soit maintenue à une valeur de 10 mA (0,05 A/dm²) pendant 3 h,
- tension nulle (relaxation) pendant 30 min,
- tension anodique telle que l'intensité soit maintenue à une valeur de 2,8 mA (0,014 A/dm²) pendant 3 h,
- relaxation pendant 30 min,
- tension anodique telle que l'intensité soit maintenue à une valeur de 1 mA (0,005 A/dm²) pendant 3 h.

Après traitement, le courant de fuite observé sous 10 V n'est que de 2,9 mA/dm², alors que la durée de traitement n'est que de 10 h.

Exemple 3

Passivation à l'aide d'un courant d'intensité constante dans un bain d'une autre composition. On utilise un disque identique à celui de l'exemple

1. Le bain est un mélange HF-KF contenant 38 % poids de HF à 85 °C. La pièce en cuivre est passivée sous un courant anodique de 3 mA (soit 0,015 A/dm²) pendant 3h30 environ.

Après traitement, le courant de fuite observé sous une tension de 10V est de 1 mA/dm² ce qui se traduit par une corrosion de 0,12 mm par an.

Exemple 4

Passivation à l'aide d'un courant d'intensité constante appliqué pendant une durée insuffisante. On utilise un disque de cuivre, un bain et une température identiques à ceux de l'Exemple 1. L'intensité est maintenue à une valeur de 0,08 A/dm² pendant 0,5 h.

Après traitement, le courant de fuite observé est de 13 mA/dm² ce qui correspond à une usure moyenne de 1,5 mm/an. Cette valeur médiocre est à comparer à 3 mm/an pour une pièce passivée par simple trempage. Elle conduit cependant à une diminution de corrosion du cuivre qui reste insuffisante pour l'homme de l'art.

Revendications

1. Procédé d'anodisation passivante de pièces en cuivre en milieu KF, xHF (x voisin de 2) liquide permettant d'obtenir une couche protectrice adhérente, résistante mécaniquement et électriquement, à fort taux de recouvrement du substrat de cuivre, caractérisé en ce que lesdites pièces, une fois immergées dans le bain KF, xHF (x voisin de 2) liquide, sont soumises à un courant anodique de densité surfacique, calculée par rapport à la surface de cuivre immergée à traiter, inférieure à 0,1 A/dm², ce courant étant maintenu soit à une valeur constante en fonction du temps, soit à une valeur variable, et étant appliqué pendant une durée variable toujours supérieure à une valeur limite dépendante de la valeur dudit courant anodique, et telle que l'on obtienne une couche protectrice présentant un courant de fuite ne dépassant pas 5 mA/dm² sous 10 V.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la densité de courant surfacique est de préférence inférieure à 0,05 A/dm².
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que quand le courant anodique est maintenu à une valeur constante limite de 0,1 A/dm², la durée d'application dudit courant est d'au moins 0,5 h.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que la densité

de courant anodique est maintenue à une valeur constante pendant la durée de traitement.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la densité de courant anodique a une valeur variable au cours du traitement. 5
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on fait alterner des séquences d'anodisation de densité de courant non nulle et des séquences de relaxation de densité de courant nulle, la valeur de la densité de courant des séquences d'anodisation décroissant de préférence d'une séquence à la suivante. 10 15
7. Couche protectrice de pièces en cuivre obtenue selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le courant de fuite mesuré à travers ladite couche est inférieur à 3 mA/dm² sous 10 V. 20

Claims

1. A process for the passivating anodisation of copper parts in a liquid KF, xHF medium (x close to 2), which makes it possible to produce a mechanically and electrically strong, adherent protective layer, with a high rate of covering of the copper substrate, characterised in that, once said parts are immersed in the liquid KF, xHF bath (x close to 2), they are subjected to an anodic current of a surface-related density, calculated with respect to the immersed surface area of copper to be treated, of lower than 0.1 A/dm², said current being maintained either at a constant value in dependence on time or at a variable value, and being applied for a variable period which is always greater than a limit value dependent on the value of said anodic current, and such that there is obtained a protective layer having a leakage current which does not exceed 5 mA/dm² at 10 V. 25 30 35 40 45
2. A process according to claim 1 characterised in that the surface-related current density is preferably lower than 0.05 A/dm².
3. A process according to either one of claims 1 and 2 characterised in that, when the anodic current is maintained at a constant limit value of 0.1 A/dm², the period for which said current is applied is at least 0.5 hour. 50 55
4. A process according to either one of claims 1 and 3 characterised in that the anodic current density is maintained at a constant value dur-

ing the treatment time.

5. A process according to any one of claims 1 to 4 characterised in that the anodic current density is of a variable value in the course of the treatment.
6. A process according to claim 5 characterised by alternating anodisation sequences with a current density which is not zero and relaxation sequences with a zero current density, the value of the current density of the anodisation sequences preferably decreasing from one sequence to the next.
7. A layer for protecting copper parts, produced in accordance with any one of claims 1 to 6, characterised in that the leakage current measured across said layer is less than 3 mA/dm² at 10 V.

Patentansprüche

1. Verfahren zur passivierenden Anodisierung von Werkstücken aus Kupfer in flüssigem KF, xHF (x nahe 2)-Medium, das das Erhalten einer haftenden, mechanisch und elektrisch beständigen Schutzschicht mit hohem Bedeckungsgrad des Kupfersubstrats ermöglicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Werkstücke nach Eintauchen in das flüssige KF, xHF (x nahe 2)-Bad einem anodischen Strom einer bezüglich der zu behandelnden eingetauchten Kupferoberfläche berechneten Oberflächendichte unter 0,1 A/dm² ausgesetzt werden, wobei dieser Strom auf einem als Funktion der Zeit konstanten Wert oder einem variablen Wert gehalten und während einer variablen Dauer angelegt wird, die stets über einem vom Wert des anodischen Stroms abhängigen Grenzwert und derart ist, daß man eine Schutzschicht erhält, die einen 5 mA/dm² bei 10 V nicht übersteigenden Leckstrom aufweist. 25 30 35 40 45
2. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenstromdichte vorzugsweise unter 0,05 A/dm² ist.
3. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der anodische Strom auf einem konstanten Grenzwert von 0,1 A/dm² gehalten wird und die Anlegedauer des Stroms wenigstens 0,5 h ist. 50 55

4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die anodische Stromdichte während der Behandlung auf einem konstanten Wert gehalten wird. 5
5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die anodische Stromdichte einen im Lauf der Behandlung variablen Wert hat. 10
6. Verfahren nach dem Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Folgen einer Anodisierung mit von Null abweichender Stromdichte mit Relaxationsfolgen mit Nullstromdichte abwechseln läßt, wobei der Wert der Stromdichte der Anodisierungsfolgen vorzugsweise von einer Folge zur nächsten sinkt. 15
20
7. Schutzschicht von Kupferwerkstücken, die gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6 erhalten wurde, dadurch gekennzeichnet, daß der durch diese Schicht hindurch gemessene Leckstrom unter 3 mA/dm^2 bei 10 V ist. 25

30

35

40

45

50

55

