



(10) **DE 102 97 114 B4** 2011.07.07

(12)

Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **102 97 114.5**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/NZ02/00156**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/016596**
(86) PCT-Anmeldetag: **14.08.2002**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **27.02.2003**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **29.07.2004**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **07.07.2011**

(51) Int Cl.: **C25D 11/30 (2006.01)**

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
512701 **14.08.2001** **NZ**

(73) Patentinhaber:
**Magnesium Technology Ltd., Auckland,
Onehunga, NZ**

(74) Vertreter:
**Hauck Patent- und Rechtsanwälte, 20354,
Hamburg, DE**

(72) Erfinder:
Mawston, Ian Grant, Auckland, Onehunga, NZ

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	196 21 819	A1
DE	22 11 553	A
DE	198 82 231	T1
AT	45 396	E

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Anodisieren von Magnesium und Elektrolytlösung**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Anodisieren von Magnesiummaterial, wobei es in eine wässrige Elektrolytlösung mit einem pH-Wert oberhalb von 7 eingetaucht ist, die ein oder Phosphat oder Phosphorsäure und ein Maskierungsmittel enthält.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft Magnesiumanodisierungssysteme und Verfahren. In der Beschreibung werden die Ausdrücke „Magnesium“, „Magnesiummetall“ und „Magnesiummaterial“ möglicherweise abwechselnd benutzt, sie sollen dahingehend aufgefaßt werden, daß sie sich auf Magnesiummetall und/oder Magnesiumlegierung(en) oder Mischungen dieser beziehen oder diese einschließen und/oder jegliche Gegenstände oder Verbindungen, die Magnesium aufweisen oder einschließen.

Technischer Hintergrund

[0002] Magnesium ist ein sehr leichtes, jedoch festes Metall, das eine zunehmende Anwendung beim Metalldruckgießen findet, insbesondere wo Gewichtersparnisse erwünscht sind. Zusätzlich ist es aufgrund seiner Eigenschaft, elektromagnetische Strahlung abzuschirmen, von Interesse, um als Ersatz für Kunststoffe eingesetzt zu werden, beispielsweise bei Anwendungen wie Computer und Mobiltelefonen. Es ist jedoch ein reaktives Metall und Korrosion, entweder allgemein oder durch galvanische Effekte, bildet ein gewichtiges Problem.

[0003] Eine Anzahl von Verfahren zum Aufbringen eines schützenden anodischen Oxidfilms auf das Magnesiummaterial sind bekannt. Diese versuchen, die gut bekannten Prozesse zur Beschichtung von Aluminium und seinen Legierungen nachzuahmen, jedoch hat es sich als überaus schwierig herausgestellt, das gleiche Ergebnis bei Magnesiumgegenständen zu erzielen.

[0004] Die Anodisierung von Aluminium und seinen Legierungen wird häufig in Schwefelsäure durchgeführt, in der die geformte Oxidschicht leicht löslich ist. Während der Film sich von dem Metallsubstrat aus aufbaut, nimmt seine Wachstumsphase ab, so daß schließlich ein Gleichgewichtspunkt erreicht wird, bei dem die Lösungsrate gleich dem weiteren Filmwachstum ist. Die Lösung des Films verursacht die Bildung von Poren, durch welche die Ionenwanderung erfolgt, die zur elektrochemischen Oxidation des Metalls notwendig ist. Ohne diese Poren sind lediglich sehr dünne Filme möglich. Nachdem der elektrochemische Oxidationsprozeß beendet wurde, werden die Poren verschlossen. Das Verschließen von anodisiertem Aluminium kann mit heißem Wasser oder durch einfache anorganische chemische Lösungen erfolgen.

[0005] Selbstverständlich würde ein analoger Prozeß für Magnesium versuchen, diese Merkmale nachzuahmen. Aufgrund der Neigung des sich aufbauenden Films zu reißen und zu brechen, durch die auftretenden Zugbelastungen, treten jedoch Komplikationen auf. Weiterhin ist die Verwendung von sauren Lösungen zum Anodisieren von Magnesium mit ernststen Schwierigkeiten behaftet, da Magnesium von den meisten herkömmlichen Säuren schnell angegriffen wird. Daher sollte die Anodisierung von Magnesium bevorzugt in alkalischen Lösungen erfolgen.

[0006] Ein Verfahren zum Anodisieren von Magnesium beruht auf dieser Eigenschaft, um eine rauhe, sehr poröse Schicht zu erzeugen, die eine Basis für einen Anstrich oder andere Oberflächenbeschichtungen bietet, welche nachfolgend aufgebracht werden. Herkömmlich kann ein solcher anodischer Film in einem Elektrolyt mit hohem pH-Wert geformt werden, der Alkalihydroxide enthält. Der Prozeß läuft unter Einsatz von Funkenbildung ab, wobei die Funkenbildung einen gesinterten keramischen Oxidfilm bildet, während der Metallträger beschichtet wird.

[0007] Die Bildung eines gesinterten keramischen Oxidfilms durch Funkenbildung ist jedoch nicht immer wünschenswert, da der Film häufig brüchig, uneben und/oder ungleichmäßig ist.

[0008] Eine Reihe von geschützten Verfahren zur Anodisierung von Magnesium existieren, die versuchen, diese Problem zu vermeiden und folglich einen festeren und/oder gleichförmigeren Film zu erzeugen.

[0009] In WO 96/28591 A1 ist ein brauchbares Verfahren zum Anodisieren von Magnesium oder Magnesiumlegierungen beschrieben. Es schließt das Anodisieren des Materials in einer Ammoniak enthaltenden Elektrolytlösung ein. Das Vorhandensein von bestimmten Phosphat-Verbindungen in der Lösung ist ebenfalls offenbart. Verbesserungen eines solchen Barton-Verfahrens sind in WO98/42892 A1 offenbart.

[0010] Aus Umweltgründen, die von dem Ausströmen von Ammoniak herrühren und unter Berücksichtigung möglicher Probleme, die aus der Entsorgung von ammoniakhaltigen Elektrolyten und den Waschprozessen zu tun haben, ist ein Verfahren wünschenswert, bei dem anders als bei den vorausgegangenen kein Ammoniak

oder Ammoniumsalze in dem Elektrolyt vorhanden sind. Die Abwesenheit von Ammoniumverbindungen wirkt jedoch Schwierigkeiten bei der Funktion des Prozesses im Hinblick auf die anodische Polarisation, Wiederholbarkeit und Filmqualität auf.

[0011] WO 02/28838 A2 beschreibt einen brauchbaren Prozeß zum Anodisieren von Magnesium oder Magnesiumlegierungen, die Ammonium enthaltende Elektrolyte vermeiden. Das Verfahren schließt Anodisieren des Magnesiummaterials ein, das in eine wäßrige Elektrolytlösung mit einem pH-Wert von mehr als 9 getaucht ist und das in Gegenwart von einem Phosphat (oder Phosphat-Ionen) erfolgt. Die Lösung weist ebenfalls vorteilhaft ein Puffermittel auf, wie beispielsweise ein Tetraborat, um den pH-Wert der Lösung oberhalb von 9 zu halten. Es werden ebenfalls Vorbehandlungsschritte vor dem Anodisieren beschrieben.

[0012] Während die in WO 02/28838 A2 beschriebenen Verfahren und Vorrichtungen zu einem brauchbaren Ablauf der Magnesiumanodisierungen führen, enthält die Lösung Bor (oder ein Borat), was nicht immer wünschenswert ist, da es nach der Verwendung bei nicht sachgemäßer Entsorgung umweltschädlich ist. Weiterhin sind einige der beschriebenen Vorbehandlungsschritte einigermaßen verwickelt. Es ist daher wünschenswert, wenn ein brauchbares Verfahren zum Anodisieren von Magnesium oder Magnesiumlegierungen bekannt wäre, das einen Elektrolyt verwendet, welcher bevorzugt nicht Ammonium und/oder Bor/Borat enthält und/oder der nicht die Verwendung von verwickelten Vorbehandlungsschritten erfordert.

[0013] Weiterhin benötigen viele Verfahren zum Anodisieren von Magnesium notwendig die Verwendung von gepulstem Gleichstrom, was die Verwendung von speziellen und teuren Gleichrichtern erfordert. Es wäre daher ebenfalls wünschenswert, wenn ein brauchbares Verfahren verfügbar wäre, das die geforderten oder gewünschten Ergebnisse unter Verwendung eines konstanten (straight) Gleichstroms oder eines Gleichstroms mit flacher Wellenform (nachfolgend als „konstanter Gleichstrom“ bezeichnet) erzielt werden könnte.

[0014] Aus DE 196 21 819 A1 ist ein Verfahren zum Verdichten anodisierter Metalloberflächen bekannt, wobei Phosphonsäuren zur Vermeidung eines Sealingbelages bekannt sind.

[0015] DE 2 211 553 A1 offenbart ein Verfahren zur Behandlung von Aluminiumoberflächen durch Oxidation mit nachfolgender Verdichtung, wobei Phosphonsäuren zum Einsatz kommen.

[0016] Aus AT 45396E ist ein Verfahren zum Verdichten von anodisiertem Aluminium bekannt, bei dem ebenfalls belagsinhibierende Phosphonsäuren verwendet werden.

[0017] Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die vorgenannten Probleme anzugehen und der Öffentlichkeit mindestens eine nützliche Auswahl zur Verfügung zu stellen.

[0018] Weitere Aspekte und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der nachfolgenden Beschreibung deutlich, die lediglich beispielhaft hier gegeben wird.

Offenbarung der Erfindung

[0019] Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Anodisieren von Magnesiummaterial bereitgestellt, das ein Anodisieren des Magnesiummaterials einschließt, während es in eine wäßrige Elektrolytlösung mit einem pH-Wert oberhalb von 7 eingetaucht ist bei Vorhandensein von Phosphat, wobei die Elektrolytlösung ebenfalls ein Maskierungsmittel (sequestering agent) enthält.

[0020] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren bereitgestellt, das im wesentlichen dem Vorbeschriebenen entspricht, wobei das Phosphat ein Alkalimetallphosphat ist.

[0021] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren bereitgestellt, das im wesentlichen dem Vorbeschriebenen entspricht, wobei der pH-Wert im Bereich von 10,2 bis 11,0 liegt.

[0022] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren bereitgestellt, das im wesentlichen dem Vorbeschriebenen entspricht, wobei die Elektrolytlösungen Alkalimetallhydroxide enthalten.

[0023] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren bereitgestellt, das im wesentlichen dem Vorbeschriebenen entspricht, wobei das Alkalimetallhydroxid KOH ist.

[0024] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren bereitgestellt, das im wesentlichen dem Vorbeschriebenen entspricht, wobei der Elektrolyt zusätzlich eine Plasmaunterdrückungs-substanz aufweist.

[0025] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren bereitgestellt, das im wesentlichen dem Vorbeschriebenen entspricht, wobei der Elektrolyt zusätzlich ein Amin aufweist.

[0026] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren bereitgestellt, das im wesentlichen dem Vorbeschriebenen entspricht, wobei das Amin TEA ist.

[0027] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren bereitgestellt, das im wesentlichen dem Vorbeschriebenen entspricht, wobei das Maskierungsmittel die Form von Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure besitzt.

[0028] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren bereitgestellt, das im wesentlichen dem Vorbeschriebenen entspricht, wobei der durch die Elektrolytlösung fließende Strom ein gepulster Gleichstrom ist.

[0029] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren bereitgestellt, das im wesentlichen dem Vorbeschriebenen entspricht, wobei der durch die Elektrolytlösung fließende Strom ein konstanter Gleichstrom ist.

[0030] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren bereitgestellt, das im wesentlichen dem Vorbeschriebenen entspricht, wobei die Anodisierung des Magnesiummaterials auf eine Vorbehandlung hin erfolgt, die ausgelegt ist, das Magnesiummaterial zur Anodisierung vorzubereiten.

[0031] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren bereitgestellt, das im wesentlichen dem Vorbeschriebenen entspricht, wobei die Anodisierung des Magnesiummaterials nach einem oder mehreren Vorbehandlungsschritten erfolgt, die in WO 02/28838 A2 beschrieben sind.

[0032] In der Beschreibung wird der Ausdruck „Phosphat“ dahingehend verstanden, daß entweder gemeinsam oder einzeln, entweder Phosphat oder eine Quelle von Phosphationen bezeichnet oder eingeschlossen sind. Weiterhin wird der Ausdruck TEA dahingehend verstanden, daß er sich auf tertiäre Amin-Tri-Ethanolamine bezieht.

[0033] Das Verfahren zum Anodisieren von Magnesiummaterial mag den Schritt des Anodisierens des Magnesiummaterials einschließen, während es in eine wäßrige Elektrolytlösung eingetaucht ist, die einen pH-Wert oberhalb von 7 aufweist und bei Vorhandensein von einem Phosphat und einem Maskierungsmittel erfolgt.

[0034] Das Phosphat kann ein Ortho-Phosphat und/oder ein Pyro-Phosphat einschließen.

[0035] Eine geeignete Phosphat-Quelle kann in der Lösung verwendet werden. Beispielsweise ein Alkalimetallphosphat, wie beispielsweise Natrium-Dihydrogen-Ortho-Phosphat. Alternativ oder zusätzlich kann das Phosphat durch eine Phosphorsäure oder deren Salz bereitgestellt werden.

[0036] Jede geeignete Konzentration von Phosphat kann, wie gefordert oder wie gewünscht, verwendet werden und experimentelle Versuche ermöglichen es, den optimalen oder gewünschten Konzentrationsbereich festzustellen. Im Allgemeinen sind Phosphat-Konzentrationen in der Größe von 0,02 M bis 0,1 M besonders geeignet. Es versteht sich und wird auch so aufgefaßt, daß dieser Bereich lediglich beispielhaft ist und Phosphat-Konzentrationen außerhalb dieses Bereichs unter den Schutzbereich der vorliegenden Erfindung fallen.

[0037] Der pH-Wert kann bevorzugt größer als 9 sein und insbesondere wurde ein pH-Wert im Bereich von 10,2 bis 11 als besonders praktikabel gefunden.

[0038] Jede geeignete Base kann verwendet werden, um den gewünschten pH-Wert zu erreichen und aufrechtzuerhalten. Beispielsweise kann die Elektrolytlösung mit einer Quelle von Hydroxidionen versehen sein, beispielsweise ein Alkalimetallhydroxid, wie beispielsweise KOH oder NaOH.

[0039] Jede geeignete Konzentration der Base kann wie gefordert verwendet werden, um den bevorzugten oder gewünschten pH-Wert zu erreichen.

[0040] Die Elektrolytlösungen können eine plasmaunterdrückende Substanz aufweisen. Die Aufgabe der plasmaunterdrückenden Substanz besteht primär darin, die Tendenz zu Plasmaentladungen zu reduzieren, die Defektstellen auf anodisierten Gegenständen bilden. Beispielsweise ist eine geeignete plasmaunterdrückende Substanz ein acrylischer Umbau der Malein-Säure (maleic acid). Ein weiteres Beispiel ist das Produkt P80®, das ein von Cynamid Corporation in den Vereinigten Staaten hergestelltes Gemisch ist.

[0041] Jede geeignete Menge oder Konzentration von plasmaunterdrückenden Substanzen kann wie erforderlich oder wie gewünscht verwendet werden. Beispielsweise kann eine Konzentration in dem Bereich von 100 bis 400 ppm geeignet sein, obwohl Konzentrationen von plasmaunterdrückenden Substanzen außerhalb dieses Bereichs ebenfalls unter die vorliegende Erfindung fallen.

[0042] Die Elektrolytlösung kann bevorzugt ein Maskierungsmittel einschließen. Eine Rolle des Maskierungsmittels besteht darin, Ionen über überflüssige Ionen (üblicherweise Metall-Ionen) zu binden, so daß sie nicht reagieren können und beispielsweise weiße Pulverablagerungen oder dergleichen bilden.

[0043] Weiterhin haben wir herausgefunden, daß die Verwendung eines Maskierungsmittels zusammen mit einem Amin, wie beispielsweise TEA, ein überraschendes und vorteilhaftes Ergebnis erzeugt dahingehend, daß die Anodisierung des Magnesiummaterials ebenfalls zufriedenstellend mit lediglich konstantem Gleichstrom erfolgt.

[0044] Jedes geeignete Maskierungsmittel kann verwendet werden, beispielsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure oder DEQUEST® 2066, das von Henkel Inc in den Vereinigten Staaten hergestellt wird. Jeder geeignete Konzentrationsbereich kann verwendet und durch Versuch und Experiment bestimmt werden. Ein Konzentrationsbereich in der Größenordnung von 0,002 M bis 0,02 M hat sich jedoch als besonders geeignet herausgestellt. Konzentrationen außerhalb von diesem Bereich sollen jedoch ebenfalls unter die vorliegende Erfindung fallen.

[0045] Die Elektrolytlösung kann bevorzugt ein Amin und insbesondere ein sekundäres oder tertiäres Amin aufweisen.

[0046] Es hat sich herausgestellt, daß TEA insbesondere geeignet ist, da es anscheinend mit dem Maskierungsmittel zusammen arbeitet, um den obengenannten überraschenden Effekt zu erzeugen.

[0047] Die Konzentration des TEA kann wieder jedem beliebigen oder gewünschten Niveau entsprechen, obwohl eine Konzentration im Bereich von 40–150 g/l besonders vorteilhaft sein kann. Wieder gilt, eine Konzentration außerhalb von diesem Bereich innerhalb der vorliegenden Erfindung.

[0048] Die Verwendung von Gleichströmen zur Anodisierung von Magnesium ist an sich bekannt und beispielsweise hinreichend genau in WO 02/28838 A2 beschrieben.

[0049] Eine an die Elektrolytlösung angelegte Spannung kann bevorzugt ein Gleichstrom (DC) sein. Es wurde festgestellt, daß entweder ein gepulster Strom oder ein Gleichstrom zur Verwendung mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung geeignet ist. Wenn die Elektrolytlösung jedoch ein Amin, wie beispielsweise TEA, und ein Maskierungsmittel, wie beispielsweise DEQUEST® 2066, enthält, hat sich herausgestellt, daß die Anodisierung des Magnesiummaterials ganz zufriedenstellend mit der Verwendung eines konstanten Gleichstroms erfolgt. Dies ist von Vorteil und von wirtschaftlicher Bedeutung, da ein konstanter Gleichstrom nicht die Verwendung von teuren und/oder speziellen Gleichrichtern oder dergleichen erfordert, die zur Erzeugung von gepulsten Strömen erforderlich sind.

[0050] Bevorzugt kann das Magnesiummaterial vorbehandelt oder vor dem Anodisieren desselben gereinigt sein. Jede geeignete Vorbehandlung und/oder Reinigung des Materials kann, wie erforderlich oder gewünscht, verwendet werden oder durch die Bedingung oder den Zustand des Magnesiummaterials vorgegeben sein. Bevorzugt und lediglich beispielhaft kann die Anodisierung des Magnesiummaterials einem oder mehreren der in WO 02/28838 A2 beschriebenen Vorbehandlungsschritten folgen.

[0051] Es versteht sich und wird so verstanden, daß jedoch die in WO 02/28838 A2 angegebenen Vorbehandlungsschritte in keiner Weise die einzigen geeigneten Vorbehandlungsverfahren oder -schritte sind. Beispielsweise können in Situationen, in denen das Magnesiummaterial beispielsweise mit Formschmiermitteln oder Oberflächenkorrosion stark verunreinigt ist, zusätzliche oder alternative Reinigungs- oder Vorbehandlungsschritte notwendig sein und/oder diese Schritte können wiederholt werden. Ähnlich, wenn das Magnesiumma-

terial insbesondere sauber und/oder von guter Qualität ist, kann es wenige oder weniger starke Reinigungs- oder Vorbehandlungsschritte erfordern.

[0052] Wir haben ebenfalls festgestellt, daß die Verwendung von TEA und/oder dem Maskierungsmittel weniger intensive Vorbehandlungs- oder Reinigungsschritte erlauben, die durchgeführt werden müssen, um das Magnesiummaterial zufriedenstellend für den Anodisierungsprozeß vorzubereiten.

[0053] Die Typen von Geräten und/oder Bedingungen, unter denen das Magnesiummaterial bevorzugt anodisiert wird, sind wohl bekannt, beispielsweise die in dem zitierten Stand der Technik bereits beschriebenen Beispiele der Prozesse. Ein allgemeiner Überblick über die Vorrichtung und die zu verwendende Technik wird nachfolgend gegeben.

[0054] Die anodische Reaktion erfolgt in einem Kessel, in dem der zu anodisierende Artikel mit einem elektrisch leitenden Gestell verbunden ist und in den Elektrolyt eingetaucht wird. Allgemein wird das Gestell mit Kunststoff beschichtet sein mit Ausnahme von kleinen Kontaktbereichen, wo es eine elektrische Verbindung mit dem zu anodisierenden Gegenstand bildet. Wo das Gestell aus einem Material hergestellt ist, das unter den elektrischen Bedingungen des Anodisierungsprozesses passiv wird, ist es nicht notwendig, das Gestell mit einem Isolator zu beschichten, aber es kann für eine verbesserte Wirksamkeit wünschenswert sein.

[0055] Im allgemeinen ist es vorteilhaft, wenn der den Elektrolyt und den zu anodisierenden Gegenstand enthaltende Kessel aus einem isolierenden Kunststoff hergestellt ist, vorausgesetzt, daß elektrisch leitende Gegenelektroden in den Tank eingesetzt sind, herkömmlich meist an den Seiten. Es ist wünschenswert, daß diese chemisch inert sind, bevorzugt aus rostfreiem Stahl vom Typ 316. Obwohl es möglich ist, Gegenelektroden aus alternativem Material, beispielsweise Aluminium, zu verwenden, ist dieses für eine weiteren Modifikation des Prozesses nicht wünschenswert, bei der eine Spannung mit umgekehrter Polarität an den Artikel angelegt wird, was zu einer kurzen, anodischen Polarisierung führt. Rostfreier Stahl besitzt den Vorteil, unter diesen Bedingungen inert zu sein, während Aluminium anodisieren würde, was eine einwandfreie Funktion des Standardablaufs verhindert.

[0056] Der Elektrolyt kann über einen breiten Temperaturbereich verwendet werden von ungefähr Null bis zu seinem Siedepunkt, jedoch wird der Vorgang optimal in einem Temperaturbereich zwischen 20–60°C betrieben. Die im Elektrolyt anliegende Spannung ist normalerweise Gleichspannung. Der durch eine gleichgerichteten Drei-Phasen-Stromversorgung erzeugte Ausgang mit einer Spannung von konstanter Polarität, die ungefähr um 5% variiert, ist als geglätteter Gleichstrom geeignet. Modifizierte Wellenformen, wie beispielsweise gepulste oder überlagerte Wechsellspannungen, können ebenfalls verwendet werden, obwohl dieses Ergebnis zu unterschiedlichen Filmdicken und anderen Eigenschaften führt als normalerweise bei der Gleichstromanodisierung erhalten werden.

[0057] Eine Anodenspannung wird an den zu anodisierenden Gegenstand zuerst angelegt, wobei der elektrische Widerstand klein ist, jedoch nachfolgend ansteigt, wenn ein isolierender anodischer Film auf der Oberfläche geformt wird. Das Ergebnis ist eine steigende Spannung, wenn der Anodisierungsstrom konstant gehalten wird. Der Vorgang wird normalerweise durch einen konstanten Strom gesteuert, bevorzugt in einem Bereich von 50 A/m² bis 500 A/m² und ungefähr um 200 A/m². Bei einem Betrieb von 200 A/m² kann erwartet werden, daß die eingepreßte Spannung 200 Volt nach zwei bis drei Minuten erreicht wird für eine kommerziell verwendbare Beschichtung kann die Spannung einen Höchstwert von 230 bis 270 Volt erreichen. Sehr dünne Filme, die für einige Anwendungen geeignet sind, können durch die Verwendung geringerer Spannungen erzielt werden. Der Film wächst zunehmend, wenn die Spannung beim Halten einer bestimmten Grenze, beispielsweise 220 Volt, konstant gehalten wird, wobei wenn dies passiert, der Strom abnimmt.

[0058] Üblicherweise erfordert der Vorgang weniger als 5 Minuten. Wenn die Spannung einen Bereich 200 bis 270 Volt erreicht, ist es üblich, daß sich lokale Plasmaentladungen bilden, insbesondere an defekten Stellen. Diese Plasmen sind durch eine geänderte Beschichtungsmorphologie gekennzeichnet und möglicherweise liegen zugehörige thermische Effekte auf der unterliegenden Metallstruktur vor. Die Unterdrückung des Auftretens von solchen Plasmaentladungen wurde mit dem Zusatz der obengenannten Plasmaunterdrückungssubstanz erzielt.

[0059] Da die Leistungsversorgung mit ihren Eigenschaften variiert und die für eine gleichwertige Filmdicke erforderliche Höchstspannung stark von solchen Aspekten wie Rippelanteil, Vorhandensein oder Fehlen von Pulsen und anderen elektrischen Eigenschaften abhängt, liefern die oben angegebenen Spannungen lediglich ein Hinweis. Der Prozeß kann über einen breiten Bereich von Spannungen und Stromdichten ausgeführt wer-

den. In einer Abwandlung des Standardvorgangs, der in den vorausgegangenen Absätzen beschrieben wurde, wird eine kurze Katodenspannung an den Gegenstand vor der Anodisierung angelegt. Dies ist üblicherweise ein gesteuerter Strom, der zu einer relativ niedrigen Spannung, üblicherweise von weniger als 20 Volt führt und zu erheblichen Ausgasungen (gassing) führt. Von einem solchen Kathodischen Zyklus ist nicht bekannt, daß dieser die chemische Zusammensetzung der Oberfläche des zu anodisierenden Gegenstandes beeinflusst, jedoch kann er bei der Vorbereitung einer sauberen und ebenen Oberfläche zum Anodisieren helfen.

[0060] Der Markt für Gegenstände aus Magnesium oder Magnesiumlegierung besteht vorwiegend aus Druckgußkomponenten; die Eigenschaften der zu anodisierenden Gegenstände sind daher anders als auf dem Aluminiummarkt, bei dem die anodisierten Komponenten häufig extrudiert oder flache Profile sind. Viele Druckgußgegenstände besitzen komplexe Formen und zeigen zahlreiche Oberflächendefekte, einschließlich Einschlüssen, Poren, Flußmarken und -formen, die Schwierigkeiten für die elektrochemische Verarbeitung aufgrund von Lufteinschlüssen oder Flußstagnationen hervorrufen.

[0061] Es ist erstrebenswert, daß der anodisierende Elektrolyt eine ausreichende Zirkulation besitzt, sowohl aus Gründen, um eine gleichmäßige Elektrolytmischung aufrechtzuerhalten als auch um Wärme abzuführen. Stehende Strömung kann durch die Verwendung von Ultraschall-Reinigungsgeräten während der Anodisierung minimiert werden. Die Verwendung von Ultraschall-Reinigungsgeräten während des Anodisierungsvorgangs führt zu einem sauberen, glatten anodischen Film. Scheinbar reduziert die Ultraschallenergie die Bindungsschicht auf der Oberfläche des sich formenden Films und verbessert den Ionen-Transport zu der Elektrolytmasse. Darin liegt ein zusätzlicher Vorteil insofern, als lose anhaftende Partikel, wie beispielsweise Einschlüsse in den Druckpreßkomponenten, leichter entfernt werden.

[0062] Die Verwendung von Ultraschall ist nicht auf den anodisierenden Elektrolyt beschränkt und kann ebenfalls verwendet werden, um die Wirksamkeit des Spül- oder Reinigungsprozesses zu verbessern. Die Anwendung von Ultraschall für Reinigungsprozesse ist bei solchen Vorgängen gut bekannt.

[0063] Weitere Mittel zur Verbesserung der Elektrolytzirkulation, wo Probleme mit einem stagnierenden Fluß oder sich unter eingetauchten Vorsprüngen bildenden Lufttaschen entstehen können, schließen die Verwendung eines Flußadduktors (flow adductors) oder eines Gestells mit eingebauten Rotations- oder Bewegungszyklen ein. Diese Techniken werden gelegentlich in anderen elektrochemischen Vorgängen beobachtet. Ein rotierendes Rohrsystem, wie es beispielsweise üblicherweise zum Galvanisieren oder stromlosen Abscheiden verwendet wird, ist nicht geeignet, da der während des hier beschriebenen Vorgangs geformte anodische Film nicht elektrisch leitend ist.

[0064] Eine zusammengesetzte Beschichtung mit mehreren Schichten birgt viele mögliche Probleme, einschließlich der Anwendung von mehreren Verarbeitungsstufen und die akkumulierte Fehlerwahrscheinlichkeit für jeden dieser Schritte. Es ist daher geradewegs wünschenswert, das Endergebnis in so wenig Schritten wie möglich zu erzielen. Da die Gesamtproduktionsrate durch die Durchlaufzeit des langsamstem Prozesses bestimmt wird, führen Zeitersparnisse in der Verarbeitung zu einer Gesamteffizienzsteigerung.

[0065] Die in WO 96/28591 A1 und WO 98/42892 A1 beschriebenen Methoden werden optimalerweise bei Temperaturen unterhalb von 10°C ausgeführt, wobei diese die Verwendung von unter Druck stehendem Gefriermittel erforderlich machen, um Überschusswärme aus der Prozeßlösung zu entfernen. Dies zieht erhebliche Kapitalausgaben und zusätzliche Energiekosten nach sich. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ist ein herkömmlich hergestellter Kühlturm ausreichend. Dies führt zu einer signifikanten Einsparung.

[0066] Ein allgemeines Problem, das beim Anodisieren von Magnesiumgegenständen auftritt, beruht auf der Tatsache, daß viele Magnesiumgegenstände druckgegossen sind, anstatt extrudiert, geschmiedet oder gerollt zu sein. Druckguß führt häufig zu einer Reihe von Defekten. Diese schließen Poren, Risse, Flußlinien, Einschlüsse, Platten von extern gehärtetem Material und weiteres ein. Bei einer Verwendung als Werkzeugstahl treten Gußalterungsdefekte aus dem Werkzeugabrieb auf. Druckgußlegierungen sind gelegentlich heterogen im Gegensatz zu den homogenen festen Möglichkeiten, die gelegentlich für die Extrusion verwendet werden.

[0067] Demgemäß kann gelegentlich ein ungewöhnliches Anodisierungsverhalten an Defektstellen auftreten. Es wurde festgestellt, daß das Maskierungsmittel, das der Elektrolytlösung zugefügt wurde, die Eigenschaft von weißem Pulver unterdrückt, sich in der Form abzusetzen.

[0068] In einigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann die Elektrolytlösung ein Puffermittel besitzen, um den pH-Wert auf dem gewünschten Niveau oder in dem gewünschten Bereich zu halten. Jedes

geeignete Puffermittel kann verwendet werden, obwohl ein Tetraborat besonders gut geeignet sein kann. Weiterhin kann ein Alkalimetall-Tetraborat, wie beispielsweise Natrium-Tetraborat, besonders geeignet sein.

Beste Möglichkeit zur Ausführung der Erfindung

[0069] Einige Beispiele der besten Möglichkeit zum Ausführen der Erfindung werden nachfolgend beschrieben.

1. Ein Elektrolyt wurde wie folgt vorbereitet:

Natrium-Dihydrogen-Ortho-Phosphat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – 6 g/l

Natrium-Tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) – 30 g/l

Natriumhydroxid (NaOH) – ungefähr 10 g/l

Ethylen-Diamin-Tetramethylen-Phosphonsäure ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_{12}\text{N}_2\text{P}_4$) – 3 g/l

Das Phosphatsalz wurde in entionisiertem Wasser gelöst und das Borat langsam bei einer Temperatur von ungefähr 40°C hinzugefügt. Das Natrium-Tetraborat-Pentahydrat, wie es in diesem Beispiel verwendet wird, löst sich relativ langsam auf, weil dies die Eigenschaft zur Bildung von großen, langsam in Lösung gehenden Kristallen besitzt. Der pH-Wert wurde schließlich nach oben auf 11,0 durch die Zugabe von Natriumhydroxid-Lösung angepaßt. Schließlich wurde die organische Säure hinzugeführt. Die Vorreinigungsschritte beinhalten 2 Minuten in 3,5% Salpetersäure bei Umgebungstemperatur, 5 Minuten in 25% NaOH-Lösung bei 80°C und 5 Minuten in 0,03 M Ammoniak-Bifluorid bei 40°C. Anodisieren erfolgte bei 200 A/m² mit einer Spannung beginnend bei Null und einem Anstieg auf ungefähr 230 Volt bevor der Prozeß beendet wurde. Ein gleichmäßiger, glatter, pulverfreier Film von ungefähr 3–4 um Dicke wurde auf der Oberfläche des Gegenstandes der Magnesiumlegierung AZ91D, AM60 und AZ31B erzielt.

2. Der Elektrolyt wurde wie folgt vorbereitet:

Natrium-Dihydrogen-Ortho-Phosphat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – 6 g/l

Natrium-Tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) – 30 g/l

Natriumhydroxid (NaOH) – ungefähr 10 g/l

Ethylen-Diamin-Tetramethylen-Phosphonsäure ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_{12}\text{N}_2\text{P}_4$) – 3 g/l

Acrylisch umgebaute Malein-Säure (P80[®], eine geschützte Mischung der Cyanamid Corporation, USA) – 200 ppm

Der Elektrolyt wurde wie unter Ziffer 1 oben hergestellt, wobei der P80[®]-Zusatz nach der organischen Säure zugeführt wurde. Die Vorbehandlungsschritte waren wie in dem oben angegebenen Beispiel. Das Anodisieren wurde bei 200 A/m² durchgeführt mit einer bei Null beginnenden Spannung, die ungefähr 250 Volt erreicht hat. Keine Neigungen zu Plasmaentladungen wurden festgestellt, obwohl Druckgußproben von schlechter Qualität vorsätzlich für das Experiment ausgewählt wurden. Der anodische Film war glatt und gleichmäßig, ähnlich zu dem oben beschriebenen.

3. Nachfolgend haben wir mit einer Elektrolytlösung experimentiert, die kein(e) Bor oder Borate enthielt, sondern statt dessen TEA verwendete. Speziell enthielt der Elektrolyt:

Ortho-Phosphat-Ionen,

TEA,

einer geeigneten Basis zur Erzeugung eines pH-Werts oberhalb von 10.

[0070] Es wurde festgestellt, daß dieser Vorgang lediglich mit einem auf Ätzen basierenden Entfettungsschritt als Vorbehandlung funktioniert. Das Anodisieren in diesem Elektrolyt erforderte jedoch speziell die Verwendung eines spezifischen gepulsten Gleichstroms.

3. Die abgelagerte Beschichtung war Mg_3PO_4 . Ein Elektrolyt wurde wie folgt vorbereitet:

Phosphorsäure 75%	100 g/l
Triethanolamin 99%	85 g/l
Natriumhydroxid-Lösung 45%	210 g/l (pH = 11,2)
Leitfähigkeit	70 mS bei 20°C

[0071] Die Anodisierung wurde bei 200 A/m² bei 45°C unter Verwendung einer gepulsten Wellenform (10 ms an, 10 ms aus) für 3 Minuten. ausgeführt. Die durchschnittliche Spannung betrug 90 Volt bei einer Spitzenspannung von 195 Volt.

[0072] Das abgelagerte anodische Material war leicht grau und besaß eine Dicke von 14 µm.

[0073] Ein Versuch, eine Magnesiumtestplatte in demselben Elektrolyt zu anodisieren, unter den gleichen Bedingungen mit Ausnahme, daß die Leistung kontinuierlich in drei Phasen, ungefiltert über die volle Welle

gleichgerichteten Strom versorgt wurde, hat nicht zu einer nennenswerten Polarisation der Anode und folglich nicht zur Ablagerung eines Films geführt.

[0074] Wenn 4 g/l von „DEQUEST 2066“ demselben Bad zugefügt wurden, entsteht in einem weiteren Experiment ein guter Film von 12–15 µm, der sich unter Verwendung eines äquivalenten kontinuierlichen Gleichstroms abgelagert hat. Nachfolgend verhielt sich die Lösung mit DEQUEST® ähnlich zu dem obigen Beispiel 3, das einen gepulsten Strom verwendet hatte.

4. Ein Elektrolyt wurde wie folgt hergestellt:

Phosphorsäure 85%	90 g/l
Triethanolamin 99%	90 g/l
Dequest 2066	2 g/l
Natriumhydroxid	um pH = 11,0 zu erreichen
Leitfähigkeit	75 mS bei 20°C

[0075] Die Anodisierung wurde bei 300 A/m² bei 45°C unter Verwendung von gefiltertem Gleichstrom über 2 Minuten ausgeführt. Die Durchschnittsspannung betrug 70 Volt mit einer Endspannung von 155 Volt.

[0076] Die abgelagerte anodische Schicht war leicht grau und besaß eine Dicke von 10 µm.

[0077] Triethanolamin ist ein bevorzugtes tertiäres Amin, da es geruchlos ist, eine gute Löslichkeit, einen hohen Siedepunkt und eine ausreichende Dissoziationskonstante besitzt. Allgemein wurde festgestellt, daß eine hoch viskose Anodisierungslösung die Filmbildung fördert, insbesondere wenn dies auf einer Verwendung von hochmolekularen gewichtssubstituierten tertiären oder sekundären Aminen beruht. Ein Beispiel war die Verwendung von 70 g/l von 1-di-ethyl amino 2-propanol. Die Filme wurden leicht bei einer niedrigen Spannung und guter Stromeffektivität hergestellt.

[0078] Der Zusatz einer kleinen Menge eines Phosphonats, wie beispielsweise „Dequest“ 2066 oder 2041 zu dem Anodisierungsbad, ermöglicht es, den Anodisierungsvorgang sowohl mit gepulster Wellenform als auch mit gefiltertem und ungefiltertem Gleichstrom durchzuführen.

[0079] Die nachfolgenden Vorbehandlungsabläufe wurden sowohl für AZ91- und AM50-Legierungen verwendet und erwiesen sich als vorteilhaft zur Erzeugung einer guten Polarisation und einer ebenen Beschichtung.

- Entfetten in heißer NaOH und einem Reinigungsmittel bei 70°C für 5 Minuten.
- Spülen unter Wasser für 3 Minuten.
- Wässern in 2%iger Ammoniak-Bifluorid-Lösung für 5 Minuten.
- Wasserspülung.

[0080] Beschichtungsdicke und Porosität kann in einem gewissen Grad durch verschiedene Kombinationen von Stromdichte und Zeit gesteuert werden. Beispielsweise führt eine hohe Stromdichte für eine kurze Zeit zu einem weniger porösen Film als eine niedrige Stromdichte für eine lange Zeit, vorausgesetzt, daß die Filmdicke in beiden Fällen gleich ist.

[0081] Bei der Verwendung von gepulsten Wellenformen ähnlich zu den in Beispiel 3 gezeigten, kann das Verhältnis von Spitzenstrom zu Durchschnittsstrom so groß wie 10:1 sein. Dies kann in einigen Fällen nachteilig sein, da die Leistungsversorgung für relativ kleine Durchschnittsströme überdimensioniert werden muß.

[0082] Kaliumhydroxid ist die bevorzugte Alkaliverbindung.

[0083] Ein niedriger Elektrolyt pH-Wert in Verbindung mit dem Phosphonat-Zusatz hat sich als vorteilhaft erwiesen, um die anodische Filmbildung des Substrats zu fördern, das einen hohen Aluminiumgehalt aufgrund von Absonderungen besaß. Dies war insbesondere der Fall, wenn Fluoridvorbehandlungen verwendet wurden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Anodisieren von Magnesiummaterial, wobei es in eine wäßrige Elektrolytlösung mit einem pH-Wert oberhalb von 7 eingetaucht ist, die ein oder Phosphat oder Phosphorsäure und ein Maskierungsmittel enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Phosphat ein Ortho-Phosphat ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei das Phosphat ein Pyro-Phosphat ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Phosphat ein Alkalimetall-Phosphat ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der pH-Wert größer als 9 ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der pH-Wert im Bereich von 10,2 bis 11,0 liegt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Elektrolytlösung ein Alkalimetallhydroxid enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Alkalimetallhydroxid KOH ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Elektrolyt zusätzlich eine plasmaunterdrückende Substanz einschließt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die plasmaunterdrückende Substanz in Form einer Acryl-Modifikation von Malein-Säure vorliegt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Elektrolyt zusätzlich ein Amin aufweist.
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Amin TEA ist.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei das Maskierungsmittel in der Form von Ethylen-diamintetramethylenphosphonsäure vorliegt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei der durch die Elektrolytlösung fließende Strom ein gepulster Gleichstrom ist.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei der durch die Elektrolytlösung fließende Strom ein konstanter Gleichstrom ist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei die Anodisierung des Magnesiummaterials nachfolgend auf eine Vorbehandlung erfolgt, die geeignet ist, um das Magnesiummaterial zur Anodisierung vorzubereiten.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei die Anodisierung des Magnesiummaterials auf einen oder mehrere der in WO 02/28838 A2 beschriebenen Vorbehandlungsschritte erfolgt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei die wässrige Lösung ferner ein tertiäres Amin aufweist.
19. Elektrolytlösung zur Verwendung bei der Anodisierung von Magnesiummaterial, wobei die Lösung einen pH-Wert oberhalb von 7 aufweist und die Lösung folgendes einschließt:
 - (a) ein Phosphat,
 - (b) ein Maskierungsmittel,
 - (c) ein tertiäres Amin.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen