(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 281 176**
A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **88200205.8**

(51) Int. Cl.⁴: **C23C 22/78** , C23G 1/12

(22) Anmeldetag: **05.02.88**

(30) Priorität: **21.02.87 DE 3705633**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.09.88 Patentblatt 88/36

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR IT NL SE

(71) Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AG**
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1(DE)

(72) Erfinder: **Rausch, Werner, Dr.**
Ursemerstrasse 43
D-6370 Oberursel / Ts.(DE)
Erfinder: **Beege, Gisela**
Siemens-Allee 39
D-6457 Maintail 1(DE)
Erfinder: **Müller, Gerhard**
Hopfenstrasse 29
D-6450 Hanau(DE)

(54) Verfahren zur Vorbereitung von Werkstücken aus Aluminium oder dessen legierungen für die Lackierung.

(57) Bei einem Verfahren zur Vorbereitung von mindestens teilweise metallabtragend bearbeiteten Werkstücken mit Oberflächen von Aluminium und dessen Legierungen für eine anschließende Lackierung werden die Werkstücke zunächst durch Glühen und/oder Beizen in oxidierendem saurem Medium behandlet und anschließend mit einer Konversionsschicht überzogen.

Besonders vorteilhaft ist es, die Werkstücke zunächst in einer Lösung, die $HNO_3 + HF$ und/oder HNO_3 enthält, zu beizen und anschließend durch Gelbchromatierung oder fluorid-aktivierte Zinkmanganphosphatierung mit einer Konversionsschicht zu überziehen und danach im Elektrotauchverfahren, Pulverlackierverfahren oder High-Solid-Lackierverfahren zu lackieren.

Das Verfahren ist vorzugsweise auf die Behandlung von Werkstücken mit Oberflächen von Legierungen des Typs AlMg bzw. AlMgMn bzw. des wärmehärtbaren Typs AlMgSi anwendbar.

EP 0 281 176 A1

Verfahren zur Vorbereitung von Werstücken aus Aluminium oder dessen Legierungen für die Lackierung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbereitung von mindestens teilweise metallabtragend bearbeiteten Werkstücken mit Oberflächen von Aluminium und dessen Legierungen für eine anschließende Lackierung sowie dessen Anwendung auf die Behandlung von Werkstücken mit Oberflächen von Legierungen des Typs AlMg bzw. AlMgMn bzw. des wärmehärtbaren Typs AlMgSi.

Es ist bekannt, Aluminiumoberflächen durch Beizen und/oder Auftrag einer Konversionsschicht für eine anschließende Lackierung, beispielsweise eine Elektrotauchlackierung, vorzubereiten. In der Praxis wurde aber immer wieder festgestellt, daß die Haftung und Unterwanderungsbeständigkeit der Lackfilme, z.B. an Autokarosserien im Fahrbetrieb oder auf Prüfteilen bei Beanspruchung, z.B. im Salzsprüh-Kondenswasser-Wechseltest oder in der mit NaCl verschärften Freibewitterung, starken Schwankungen unterliegt. Diese Erscheinung zeigte sich u.a. besonders ausgeprägt bei AlMgSi-Blechen z.B. des Typs AlMgO,4Si1,2. Es war bisher kein Verfahren bekannt, diese Schwankungen zu beheben und die Qualität zuverlässig auf ein ausreichend hohes Niveau zu bringen.

Die zu der vorliegenden Erfindung führenden Arbeiten lieferten zunächst die Erkenntnis, daß die schlechte Lackhaftung und Unterwanderungsbeständigkeit besonders stark auf vorgeschliffenen oder in ähnlicher Weise metallabtragend bearbeiteten Aluminiumoberflächen auftritt, während die ungestörte gewalzte Oberfläche meist ein wesentlich besseres Qualitätsprofil liefert.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Vorbereitung von mindestens teilweise metallabtragend bearbeiteten Werkstücken mit Oberflächen von Aluminium oder dessen Legierungen für die anschließende Lackierung bereitzustellen, das die geschilderten Nachteile nicht aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß die Werkstücke zunächst durch Glühen und/oder Beizen in oxidierendem saurem Medium behandelt und anschließend mit einer Konversionsschicht überzogen werden.

Unter dem Begriff "metallabtragend bearbeiteten Werkstücken" werden solche Werkstücke verstanden, die einer mechanischen Oberflächenbearbeitung, wie z.B. Schleifen, Kratzen, Drehen, Fräsen, Strahlen, unterworfen worden sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist als Vorbehandlung für alle bekannten Lackierverfahren geeignet. Besonders vorteilhaft erweist es sich jedoch vor dem Auftrag von Pulver-, High-Solid-und anodischen sowie kathodischen Elektrotauchlacken.

Die Glühstufe kann im Temperaturbereich von z.B. 150 bis 500°C bei Zeiten von z.B. 5 min bis mehrere Stunden unter Zutritt von Luft durchgeführt werden. Es wird vermutet, daß der günstige Effekt des Glühens auf dem Aufbau und der Verdichtung einer natürlichen Oxidschicht beruht.

Für die Durchführung der oxidierenden sauren Beizung haben sich u.a. HNO_3, H_2SO_4 + Peroxid, H_2O + FeIII und einfache sowie komplexe Fluorwasserstoffsäure + FeIII bzw. + Peroxid als günstig erwiesen. In einer besonderen Ausführungsform werden dem oxidierenden sauren Medium zur Steuerung des Beizangriffs einfache und/oder komplexe Fluoride, z.B. in Mengen von 0,2 bis 50 g/l, zugegeben. HNO_3 kann z.B. in Konzentrationen von 10 bis 500 g/l, vorzugsweise 200 bis 450 g/l, H_2SO_4 z.B. in Konzentrationen von 10 bis 150 g/l, F-enthaltende Säuren z.B. in Konzentrationen von 5 bis 100 g/l vorliegen. Das Oxidationsmittel FeIII wird z.B. in Mengen von 5 bis 50 g/l, Peroxid z.B. in Mengen von 0,5 bis 30 g/l angewendet.

Bewährte Beizlösungen haben z.B. folgende Zusammensetzung: 350 bis 400 g/l HNO_3 + 5 bis 15 g/l HF; 250 bis 400 g/l HNO_3; 75 bis 100 g/l H_2SO_4 + 10 bis 25 g/l FeIII (als Sulfat) + 0,5 bis 2 g/l HF. Die Beizlösungen können im Spritz-und Tauchverfahren im Temperaturbereich von 15 bis 45°C und bei Einwirkzeiten von 20 sec bis 5 min eingesetzt werden.

Es kann auch vorteilhaft sein, im Anschluß an eine Beizbehandlung mit fluoridhaltiger Lösung eine nur oxidierende fluoridfreie Beize zu verwenden. Ein typisches Beispiel hierfür ist der Arbeitsgang HNO_3 + HF/Spülen in Wasser/HNO_3.

Vor der Behandlung im sauren oxidierenden Medium bzw. durch Glühen muß die Oberfläche von störenden Mengen an Ölen, Fetten, Staub und Schmutz befreit werden. Dies kann durch Einwirkung von Reinigern auf Basis organischer Lösungsmittel bzw. mildsaurer, neutraler oder alkalischer wäßriger Reinigungsmittel geschehen. Ferner kann zur Säuberung und Anbeizung der Oberfläche eine Behandlung in Natron-oder Kalilauge, gegebenenfalls mit Zusätzen an Komplexbildnern, erfolgen.

Nach der Behandlung in oxidierendem saurem Medium wird mit Wasser gespült und getrocknet oder die Erzeugung der Konversionsschicht aus wäßrigem Medium direkt angeschlossen. Falls getrocknet und gelagert wird und die Gefahr einer Verschmutzung der Oberfläche besteht, muß vor dem Auftrag der

Konversionsschichten wieder gereinigt werden.

Zur Erzeugung der Konversionsschichten eignen sich z.B. folgende Verfahren:

Gelbchromatierung, z.B. mit sauren wäßrigen Lösungen, die neben der CrVI-und F-Komponente als weitere Zusätze z.B. NO_3, komplexe Cyanide, Mo, W, Ba, Mg enthalten.

Grünchromatierung, z.B. mit sauren wäßrigen Lösungen auf Basis CrVI, H_3PO_4, F.

Farbloschromatierung als Variante der Gelb-oder Grünchromatierung mit sehr niedriger Dicke der Konversionsschicht.

Chormfreie Behandlungen auf Basis von Titan-und/oder Zirkonfluorwasserstoffsäure und weiteren Zusätzen, z.B. Alkali, PO_4, F, B_2O_3, Tannin, wasserlösliche organische Verbindungen.

Fluoridaktivierte Phosphatierung zur Ausbildung von vorzugsweise kristallinen Phosphatschichten auf Basis von Zn-und/oder Ni-und/oder Mn-und/oder Mg-und/oder Ca-Phosphat.

Eine besonders bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, die Werkstücke zunächst in HNO_3 + HF und/oder HNO_3 zu beizen und anschließend durch Gelbchromatierung oder fluoridaktivierte Zinkmanganphosphatierung mit einer Konversionsschicht zu überziehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Behandlung von Werkstücken aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, z.B. mit Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Cr, Zn und Ti als Legierungskomponente, geeignet. Mit besonderem Vorteil ist es auf die Behandlung von Werkstücken mit Oberflächen von Legierungen des Typs AlMg bzw. AlMgMn bzw. des wärmehärtbaren Typs AlMgSi anwendbar. Die Werstücke können z.B. als Blech, Voll-oder Hohlprofil und als Gußteil vorliegen.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher und beispielsweise erläutert.

Beispiele

Gereinigte Bleche aus AlMgO,4Sil,2 wurden hälftig geschliffen, wiederum gereinigt, anschließend unterschiedlichen "Vorbereitungen" und danach unterschiedlichen "Chemischen Behandlungen" unterworfen.

Folgende "Vorbereitungen" kamen zur Anwendung:

"Ohne": keine spezielle Vorbereitung zum Vergleich

"Glühen": Glühen an der Luft bei 370°C über 2 Stunden

"NaOH/HNO_3 + HF": NaOH (25 g/l in H_2O), 60°C, 30 sec Tauchen/Wasserspülen/HNO_3 (380 g/l in H_2O) + HF (10 g/l in H_2O), 20°C, 30 sec Tauchen/Wasserspülen/Spülen in vollentsalztem Wasser (VEW)/Trocknen

"NaOH/HNO_3 + HF/HNO_3": Wie vorstehend, jedoch vor dem Spülen in VEW noch zusätzlich behandlet in" HNO_3 (400 g/l in H_2O), 20°C, 5 min Tauchen/Wasserspülen

Nachstehende "Chemische Behandlungen" wurden eingesetzt:

"Ohne": keine spezielle Behandlung zum Vergleich

"Grünchromatierung": Grünchromatierung in einer sauren wäßrigen Lösung auf Basis CrVI + H_3PO_4 + HF, 45°C, 2 min Tauchen/Wasserspüllen/Spülen in VEW/Trocknen

"Gelbchromatieren": Gelbchromatierung in einer sauren wäßrigen Lösung auf Basis CrVI + HNO_3 + HF + K_3FeCN_6, 20°C, 20 sec Tauchen/Wasserspülen/Spülen in VEW/Trocknen

"Krist. ZnMnph": Behandlung mit einer sauren wäßrigen Niedrigzink-Phosphatlösung Auf Basis Zn + Mn + Ni + Na + NO_3 + NO_2 + F, 55°C, 2 min Spritzen/Wasserspülen/Passivieren durch Spülen mit saurer wäßriger Lösung auf Basis CrVI + CrIII/Abbrausen mit VEW/Trocknen

Die Bleche wurden anschließend mit einem kathodischen Elektrotauchlack und zweischichtigem Automobillackaufbau versehen, mit einem Hartmetallgriffel bis zum metallischen Untergrund angeritzt und verschiedenen Prüfungen unterworfen (siehe Tabelle 1 und 2).

T a b e l l e 1

Prüfung im Salzsprüh-Kondenswasser-Wechseltest; 10 Wochen
Lackunterwanderung in (mm)
Werte in Klammern: an maximal 4 Stellen der Ritzspur

Vorbereitung / Chem. Behandlung	Schleifen	"ohne"	"Glühen"	"NaOH/ HNO_3+HF"	"NaOH/ HNO_3+HF/ HNO_3"
"Ohne"	+	0 - 13	0 - 6	0 (-5)	0 - 6
	-	0 - 13	0 - 6	0 (-5)	0 - 6
"Grünchromat."	+	0 - 6	0 (-<1)	0 - 2	0 - 2
	-	0 - 6	0 (-<1)	0 - 2	0 - 2
"Gelbchromat."	+	0 - 5	0	0 (-<1)	0 (-<1)
	-	0 - 5	0	0 (-<1)	0 (-<1)
"Krist. ZnMnph"	+	0 - 1	0	0	0 -<1
	-	0 - 1	0	0	0 -<1

In der Tabelle 1 sind die guten Ergebnisse der erfindungsgemäßen Verfahren durch starke Umrandung hervorgehoben.

Tabelle 2

Prüfung in der mit NaCl verschärften Freibewitterung; 3,5 Monate Lackunterwanderung in (mm)
Werte in Klammern: an maximal 4 Stellen der Ritzspur

Vorbereitung / Chem. Behandlung	Schleifen	"ohne"	"Glühen"	"NaOH/ HNO_3+HF"	"NaOH/ HNO_3+HF/ HNO_3"
"Ohne"	+	7	0	0	0
	-	6 - 7	0 (-1)	0	0
"Grünchromat."	+	6	0	0	0
	-	0	0	0	0
"Gelbchromat."	+	5	0	0	0
	-	4 - 5	0	0	0
"Krist. ZnMnph"	+	0 - 2	0	0	0
	-	0	0	0	0

In der Tabelle 2 sind die guten Ergebnisse der erfindungsgemäßen Verfahren durch starke Umrandung hervorgehoben. Die Vorbereitung "Ohne" zeigt deutlich den schädlichen Einfluß einer Schleifbehandlung (+) auf die Lackunterwanderung.

Ansprüche

1. Verfahren zur Vorbereitung von mindestens teilweise metallabtagend bearbeiteten Werkstücken mit Oberflächen von Aluminium und dessen Legierungen für eine anschließende Lackierung, dadurch gekennzeichnet, daß die Werkstücke zunächst durch Glühen und/oder Beizen in oxidierendem saurem Medium behandelt und anschließend mit einer Konversionsschicht überzogen werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Werkstücke mit Lösungen, die HNO_3, H_2SO_4 + Peroxid, H_2SO_4 + FeIII und einfache oder komplexe Fluorwasserstoffsäure + FeIII bzw. Peroxid in einer oder mehreren aufeinanderfolgenden Stufen gebeizt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Werkstücke mit Lösungen, die einfaches und/oder komplexes Fluorid enthalten, gebeizt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Werkstücke durch Grünchromatierung, Gelbchromatierung, Farbloschromatierung, chromfreie Behandlung auf Basis Titan- und/oder Zirkonfluorwasserstoffsäure oder eine fluorid-aktivierte Phosphatierung auf Basis Alkali-und/oder Zink-und/oder Nickel-und/oder Mangan-und/oder Calcium-und/oder Magnesiumphosphat mit einer Konversionsschicht überzogen werden.

5. Verfahren einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Werkstücke zunächst in einer Lösung, die NHO_3 + HF und/oder HNO_3 enthält, gebeizt und anschließend durch Gelbchromatierung oder fluorid-aktivierte Zinkmanganphosphatierung mit einer Konversionsschicht überzogen werden.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Werkstücke im Elektrotauchverfahren, Pulverlackierverfahren oder High-Solid-Lackierverfahren lackiert werden.

7. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 auf die Behandlung von Werstücken mit Oberflächen von Legierungen des Typs AlMg bzw. AlMgMn bzw. des wärmehärtbaren Typs AlMgSi.

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 20 0205

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	US-E- 24 596 (L.L. DEER) * Anspruch 3; Spalte 4, Zeilen 40-48; Spalte 4, Zeile 74 - Spalte 5, Zeile 2 * ---	1,2,4	C 23 C 22/78 C 23 G 1/12
A	DE-B-1 285 830 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Anspruch 1; Spalte 1, Zeilen 17-30; Spalten 4,5; Beispiel * ---	1,3,5,7	
A	FR-A-1 590 266 (GASION EMPERADOR) * Zusammenfassung * ---	1-3	
A	DE-B-1 149 965 (VEREINIGTE LEICHTMETALL-WERKE) * Ansprüche * ---	1,2,5	
A	US-A-3 692 583 (P.R. MUCENIEKS) * Spalte 2, Zeilen 30-42 * ---	1,2	
A	EP-A-0 180 908 (NIPPON PAINT CO.) * Anspruch 1 * ---	1,2	
A	FR-A-2 147 336 (AMCHEM PRODUCTS) * Zusammenfassung * -----	1,2	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)

C 23 C 22/00
C 23 G 1/00

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	24-05-1988	TORFS F.M.G.

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)