

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 967 301 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**29.12.1999 Patentblatt 1999/52**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C23G 1/02**, C23C 18/18,  
C23C 18/31

(21) Anmeldenummer: **99111464.6**

(22) Anmeldetag: **12.06.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **27.06.1998 DE 19828811**

(71) Anmelder: **Th. Goldschmidt AG  
45127 Essen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Eberhardt, Jan  
48149 Münster (DE)**  
• **Guhl, Dieter Dr.  
67346 Speyer (DE)**  
• **Honselmann, Frank  
67366 Weingarten (DE)**

(54) **Beizaktivierungslösung für die Vorbehandlung von Aluminium-Stahl-Verbundwerkstoffen vor einer Tauchverzinnung**

(57) Die Erfindung betrifft eine wäßrige Zubereitung für die Beizung und Aktivierung von Aluminium-Stahl-Verbundwerkstoffen vor einer außenstromlosen Tauchverzinnung. Beispiele für Aluminium-Stahl-Verbundwerkstoffe sind Gleitlager, Buchsen, Anlaufscheiben, Trockengleitlager usw. für Pumpen, Motoren und Getriebe.

Die Beizaktivierungslösungen für die Vorbehandlung von Aluminium-Stahl-Verbundwerkstoffen vor einer Tauchverzinnung, sind dadurch gekennzeichnet, daß sie Schwefelsäure, Hexafluorokieselsäure, Netzmittel, Nebengruppenmetallkationen und Nitrat- und/oder Nitrit-Ionen enthalten.

**EP 0 967 301 A2**

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine wäßrige Zubereitung für die Beizung und Aktivierung von Aluminium-Stahl-Verbundwerkstoffen vor einer außenstromlosen Tauchverzinnung. Beispiele für Aluminium-Stahl-Verbundwerkstoffe sind Gleitlager, Buchsen, Anlaufscheiben, Trockengleitlager usw. für Pumpen, Motoren und Getriebe. Nach der Beizaktivierung werden auf den Aluminium- und Stahloberflächen des Substrates bei einer anschließenden Tauchverzinnung gleichmäßige, besonders haftfeste Zinnüberzüge erzielt.

[0002] Aus EP-A-0 278 752 ist bekannt, Substrate aus reinen Aluminiumlegierungen nach einer Vorbehandlung, bestehend aus Entfettung und Beizung, mit sauren Zinnsalzelektrolyten im Austauschverfahren zu verzinnen.

[0003] Die bekannten Systeme aus Entfettung, Beize und Verzinnung, zeigen, angewandt auf Substrate aus Aluminium-Stahl-Verbundwerkstoffen unzureichende Ergebnisse:

- die Reinigung, Beizung und Verzinnung der Stahloberflächen und der Aluminiumoberflächen erfolgt ungleichmäßig,
- die Zinnabscheidung auf den Stahloberflächen erfolgt ungleichmäßig und ergibt keine geschlossene Oberfläche,
- die Haftfestigkeit der auf dem Aluminium abgeschiedenen Zinnschicht ist unzureichend.

[0004] Die vorliegende Erfindung befaßt sich deshalb mit dem technischen Problem, die Vorbehandlung des Aluminium-Stahl-Verbundwerkstoffes zu optimieren. Insbesondere besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, bei Anwendung der bekannten Tauchverzinnungsbäder gleichmäßige, haftfeste Zinnüberzüge sowohl auf den Aluminium- als auch auf den Stahloberflächen des Substrats herzustellen.

[0005] Das vorgenannte Problem wird erfindungsgemäß gelöst, indem für die Vorbehandlung des Substrats eine neue Beizaktivierung verwendet wird, die folgende Komponenten und Zusätze enthält:

- Schwefelsäure zur Beizung der Stahloberflächen,
- Hexafluorokieselsäure zur Beizung der Aluminiumoberflächen,
- Tenside zur gleichmäßigen Benetzung der Substratoberflächen mit der Lösung,
- Nebengruppenmetallkationen zur Optimierung der Beizung und Aktivierung der Aluminiumoberfläche,
- Nitrat- und/oder Nitrit-Ionen zur Optimierung der Beizung und Aktivierung der Aluminiumoberfläche.

[0006] Bei Versuchen zur Beizvorbehandlung von Aluminium-Stahl-Verbundwerkstoffen wurde gefunden, daß eine Beizaktivierung enthaltend Schwefelsäure und Hexafluorokieselsäure (wobei die Gehalte der beiden Mineralsäuren jeweils einer der beiden Substratlegierungen angepaßt sind) deutlich besser wirksam war als andere Vorbehandlungen. Der Gehalt an Schwefelsäure beträgt daher vorzugsweise 50 bis 150 g/l. Der Gehalt an Hexafluorokieselsäure beträgt daher vorzugsweise 5 bis 25 g/l.

[0007] Verdünnte Schwefelsäure eignet sich zur Beizung von Eisenlegierungen, bewirkt aber, bei Temperaturen von bis zu 70°C und Tauchzeiten von wenigen Minuten, keinen merklichen Angriff auf Aluminium. Hexafluorokieselsäure reinigt und aktiviert Aluminiumlegierungen, ohne Eisenoberflächen signifikant anzugreifen. Die Kombination beider Säuren wird der komplexen Substratstruktur aus zwei Legierungen mit stark unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften gerecht. Beispiele für Aluminium-Stahl-Verbundwerkstoffe sind Gleitlager, Buchsen, Anlaufscheiben, Trockengleitlager usw. für Pumpen, Motoren und Getriebe.

[0008] Um im folgenden sauren, außenstromlosen Tauchverzinnungsbad eine gleichmäßige und haftfeste Zinnabscheidung zu erreichen, müssen dieser Beizaktivierung aber noch weitere geeignete Additive zugefügt werden.

[0009] Zur weiteren Optimierung der Beizwirkung und insbesondere zur weitergehenden Aktivierung der Aluminiumoberflächen des Substrats müssen der Säuremischung aber noch Nebengruppenmetallkationen, wie z. B. Mangan(II)-, Nickel(II)-, Eisen(III)-Ionen, in Konzentrationen von 0,05 bis 1 Gew.-% zugegeben werden. Besonders vorteilhaft sind Mangan(II)-Ionen in einer Konzentration von 0,1 Gew.-% bei einer Beiztemperatur von 40°C und Beizzeiten von 5 Minuten.

[0010] Weiterhin hat sich die Zugabe von Nitrat- und/oder Nitriten als positiv erwiesen. Zusätze von Alkalimetallnitrat- und Alkalimetallnitritsalzen, wie Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Natriumnitrit oder Kaliumnitrit in Konzentrationen von 0,05 bis 3 Gew.-%, wobei eine Zugabe von 0,5 Gew.-% Kaliumnitrat optimal ist, verbessern die Beiz- und Reinigungsergebnisse der Beizaktivierungslösung deutlich.

[0011] Zur Erzielung einer gleichmäßigen Beizaktivierung ist außerdem eine gleichmäßige Oberflächenbenetzung erforderlich, die durch Zugabe von Netzmitteln erreicht wird. Geeignet sind grundsätzlich alle das Substrat gut benetzenden Tenside, welche eine ausreichende chemische Beständigkeit in dem Beizaktivierungselektrolyten besitzen. Besonders geeignet sind Netzmittel, wie sie in Tauchverzinnungsbädern angewendet werden, die in EP-A-0 278 752 offenbart sind, beispielsweise Polyoxyethylenethertenside. Die Menge der Netzmittel beträgt vorzugsweise 1 bis 20 g/l.

[0012] Gegenstand der Erfindung sind somit wäßrige Beizaktivierungslösungen für die Vorbehandlung von Alumi-

nium-Stahl-Verbundwerkstoffen vor einem sauren Tauchverzinnungsbad, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie Schwefelsäure, Hexafluorokieselsäure, Netzmittel, Nebengruppenmetallkationen und Nitrat-und/oder Nitrit-Ionen enthalten, insbesondere daraus bestehen und die Substratoberfläche derart vorbereiten, daß im Anschluß eine gleichmäßige, haftfeste Verzinnung erhalten wird. Die Menge der Nebengruppenmetallkationen, die insbesondere aus der Gruppe 1 und 2 sowie 5 bis 8 des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind, beträgt vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-%. Die Menge an Nitriten beträgt vorzugsweise 0,05 bis 3 Gew.-%, während die Menge der Nitrationen vorzugsweise in dem gleichen Bereich liegt.

**[0013]** Ein weitere Ausführungsform der Erfindung umfaßt ein Verfahren zur Beizaktivierung von Aluminium-Stahl-Verbundwerkstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Beizaktivierungslösungen mit dem Verbund bei Temperaturen im Bereich von 15 bis 70°C im Verlauf von 1 bis 9 min in Kontakt bringt.

Ausführungsbeispiele:

#### Beispiel 1:

Substrate

**[0014]** Als Probestücke wurden handelsübliche Aluminium-Stahl-Verbundlager verwendet. Dies sind Halbschalen aus Stahl, welche auf der Innenseite mit einer Aluminiumlegierung (ca. 80-90% Aluminium, legiert im wesentlichen mit Zinn und Silicium) walzplattiert sind.

Entfettung

**[0015]** Die Substrate wurden in an sich bekannter Weise entfettet und gespült.

Beizaktivierung

**[0016]** Die Substrate wurden für die Dauer von 5 Minuten in die Lösung getaucht. Die Temperatur der Beizlösung betrug 40°C. Nach der Aktivierung wurden die Substrate eine Minute gespült.

Lösung 1

#### **[0017]**

100 g/l  $H_2SO_4$   
20 g/l  $H_2SiF_6$   
10 g/l Polyoxyethylenether des Decylalkohols mit 5 Oxyethyleneinheiten  
5 g/l  $KNO_3$   
1 g/l  $MnSO_4 \cdot 1 H_2O$

#### Beispiel 2:

Lösung 2

#### **[0018]**

100 g/l  $H_2SO_4$   
20 g/l  $H_2SiF_6$   
10 g/l Polyoxyethylenether des Hexylalkoholsilans  $(CH_3)_3Si(CH_2)_6OH$  mit 4 Oxyethyleneinheiten  
5 g/l  $NaNO_2$   
1 g/l  $NiSO_4 \cdot 6 H_2O$

Beispiel 3:

Lösung 3

5 [0019]

100 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
20 g/l  $\text{H}_2\text{SiF}_6$   
10 g/l Polyoxyethylenether des Decylalkohols mit 5 Oxyethyleneinheiten  
5 g/l  $\text{NaNO}_3$   
3 g/l  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

Vergleichsbeispiel:

15 [0020]

120 g/l  $\text{HNO}_3$   
20 g/l  $\text{H}_2\text{SiF}_6$   
5 g/l Polyoxyethylenether des Stearylalkohols mit 20 Oxyethyleneinheiten  
2 g/l Gelatine

Beispiel 4:

Verzinnung

25

[0021] Die Substrate der Beispiele 1 bis 3 und des Vergleichsbeispiels wurden jeweils für die Dauer von 5 Minuten in ein handelsübliches, saures, außenstromloses Tauchverzinnungsbad analog Beispiel 1 bis 3 und dem Vergleichsbeispiel getaucht. Es wurde bei 30-40°C gearbeitet.

30 Tauchverzinnungsbad 1

[0022]

100 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
40 g/l  $\text{SnSO}_4$   
3,5 g/l  $\text{HBF}_4$   
2 g/l Gelatine  
1 g/l Polyoxyethylenether des Decylalkohols mit 5 Oxyethyleneinheiten

40 Tauchverzinnungsbad 2

[0023]

100 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
40 g/l  $\text{SnSO}_4$   
7 g/l  $\text{KBF}_4$   
2 g/l Gelatine  
0,1 g/l Polyoxyethylenether des Stearylalkohols mit 20 Oxyethyleneinheiten

50 Tauchverzinnungsbad 3

[0024]

100 g/l  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$   
30 g/l  $(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2\text{Sn}$   
2 g/l  $\text{H}_2\text{SiF}_6$   
1 g/l Gelatine  
0,1 g/l Polyoxyethylenether des Hexylalkoholsilans  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$  mit 4 Oxyethyleneinheiten

## Verzinnungsergebnisse

**[0025]** Nach einer Beizaktivierung mit Lösung 1, Lösung 2 oder Lösung 3 wurden mit einem Tauchverzinnungsbad 1, 2 oder 3 gleichmäßige, glatte, geschlossene und sehr haftfeste Zinnschichten auf Stahl- und Aluminiumoberflächen abgeschieden. Die Schichtdicken des Zinnüberzugs betrugen 1,8 bis 4,2 µm auf Aluminium- und 0,4 bis 0,8 µm auf den Stahlflächen. Zur Kontrolle der Haftfestigkeit wurde auf die verzinnenden Substratoberflächen ein transparenter Klebefilmstreifen (Tesa®) aufgeklebt und unter Zuhilfenahme eines Bleistifts so fest wie möglich angedrückt und ruckartig unter einem Winkel von 45° abgerissen. In allen drei Fällen wurde kein Zinn abgelöst. Die Zinnschichten nach dem Test betrugen wiederum 1,8 bis 4,2 µm auf Aluminium- und 0,4 bis 0,8 µm auf den Stahlflächen.

Vergleichsbeispiel:

**[0026]** Die Beizung mit der salpetersauren Vorbehandlung bewirkte einen starken Angriff auf die Eisenflächen. Die folgende Tauchverzinnung mit Tauchverzinnungsbad 1, 2 oder 3 ergab ungleichmäßige Zinnabscheidungen auf den Substratoberflächen. Die Eisenoberfläche wies keine geschlossene Zinnoberfläche auf. Die Kontrolle der Haftfestigkeit erfolgte wie oben. Der Klebefilm-Test ergab deutliche Zinnablösungen von der Aluminiumoberfläche. Die Zinnschichtdicke auf der Aluminiumlegierung betrug vor dem Test 1,8 bis 4,2 µm und nach dem Test nur 0,2 bis 0,5 µm.

Tabelle

	Verzinnungsbad 1	Verzinnungsbad 2	Verzinnungsbad 3
Lösung 1	sehr gute Zinnabscheidung, hervorragende Haftung	sehr gute Zinnabscheidung, hervorragende Haftung	gute Zinnabscheidung, sehr gute Haftung
Lösung 2	sehr gute Zinnabscheidung, sehr gute Haftung	sehr gute Zinnabscheidung, sehr gute Haftung	gute Zinnabscheidung, sehr gute Haftung
Lösung 3	sehr gute Zinnabscheidung, sehr gute Haftung	sehr gute Zinnabscheidung, sehr gute Haftung	gute Zinnabscheidung, sehr gute Haftung
Vergleichsbeispiel	ungleichmäßige Zinnabscheidung, geringe Haftfestigkeit	ungleichmäßige Zinnabscheidung, geringe Haftfestigkeit	sehr ungleichmäßige Zinnabscheidung, geringe Haftfestigkeit

## Patentansprüche

- Beizaktivierungslösungen für die Vorbehandlung von Aluminium-Stahl-Verbundwerkstoffen vor einer Tauchverzinnung, dadurch gekennzeichnet, daß sie Schwefelsäure, Hexafluorokieselsäure, Netzmittel, Nebengruppenmetallkationen und Nitrat-und/oder Nitrit-Ionen enthalten.
- Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Schwefelsäure 50 bis 150 g/l beträgt.
- Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Hexafluorokieselsäure 5 bis 25 g/l beträgt.
- Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Netzmittel 1 bis 20 g/l beträgt.
- Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Netzmittel ausgewählt sind aus Polyoxyethylentertensiden.
- Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Nebengruppenmetallkationen 0,05 bis 1 Gew.-% beträgt.
- Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Nebengruppenmetallkationen ausgewählt sind aus den Nebengruppen 1 bis 2 und 5 bis 8.
- Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Nitriten 0,05 bis 3 Gew.-% beträgt.

## **EP 0 967 301 A2**

9. Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Nitrationen 0,05 bis 3 Gew.-% beträgt.
10. Verfahren zur Beizaktivierung von Aluminum-Stahl-Verbundwerkstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man Beizaktivierungslösungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 mit dem Verbund bei Temperaturen im Bereich von 15 bis 70 °C im Verlauf von 1 bis 9 min mit in Kontakt bringt.