

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 967 301 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
19.11.2003 Patentblatt 2003/47

(51) Int Cl.7: **C23G 1/02**, C23C 18/18,
C23C 18/31

(21) Anmeldenummer: **99111464.6**

(22) Anmeldetag: **12.06.1999**

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

Pickling-activating solution for pre-treatment of aluminium-steel composites before electroless tin plating

Solution décapante et activante pour le prétraitement de matériaux composites aluminium-acier avant l'étamage chimique

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FI FR GB IE IT LI NL PT SE

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.12.1999 Patentblatt 1999/52

(73) Patentinhaber: **Goldschmidt AG**
45127 Essen (DE)

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

• **Honselmann, Frank**
67366 Weingarten (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 278 752 DE-A- 2 917 019
US-A- 5 227 016

• **DATABASE WPI Section Ch, Week 198132**
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
M11, AN 1981-58064D XP002137068 -& JP 50
006534 A (TEIKOKU PISTON RING CO LTD), 23.
Januar 1975 (1975-01-23)
• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no.**
08, 29. September 1995 (1995-09-29) -& JP 07
126899 A (NIPPON STEEL CORP), 16. Mai 1995
(1995-05-16)

EP 0 967 301 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

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 und auch Aluminium-Stahl-Verbundmetalle nach einer Vorbehandlung, bestehend aus Entfettung und Beizung, mit sauren Zinnsalzelektrolyten im Austauschverfahren zu verzinnen.

[0003] Die DE-A-29 17 019 beschreibt ein Verfahren zur Metallisierung von Aluminium-Stahl-Verbundmaterial. Das dabei verwendete Bad besteht aus einer Mineralsäure, einer Quelle für Fluoridionen, fluoridhaltige Ionen oder deren Gemische, und einer Quelle für Zinn(II)ionen in einer Konzentration von ungefähr 1 bis 75 g/l. Vorher wird das Verbundmaterial mit einer Fluoridionen enthaltenden Mineralsäure aktiviert.

[0004] Weiter ist aus der US-A-5 227 016 bekannt, Aluminiumoberflächen mit einem Bad der Zusammensetzung

- (A) eine oxydierende anorganische Säure
- (B) Phosphorsäure
- (C) Schwefelsäure
- (D) eine Fluoridionenquelle
- (E) eine Quelle für komplexe Fluoridione, vorzugsweise Hexafluorokieselsäure
- (F) eine organische Carbonsäure mit 1-10 Kohlenstoffatomen und
- (G) eine Quelle für vierwertiges Mangan

zu oxydieren.

[0005] 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.

[0006] 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.

[0007] 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,

[0008] 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.

[0009] 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.

[0010] Um im folgenden sauren, außenstromlosen Tauchverzinnungsbad eine gleichmäßige und haftfeste Zinnabscheidung zu erreichen, müssen dieser Beizaktivierung aber noch weitere geeignete Additive zugefügt werden.

[0011] 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.

[0012] 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.

[0013] 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.

[0014] Gegenstand der Erfindung sind somit wäßrige Beizaktivierungslösungen für die Vorbehandlung von Aluminium-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.

[0015] 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

[0016] 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

[0017] Die Substrate wurden in an sich bekannter Weise entfettet und gespült.

Beizaktivierung

[0018] 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

[0019]

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

5 **[0020]**

100 g/l H_2SO_4
 20 g/l H_2SiF_6
 10 g/l Polyoxyethylenether des Hexylalkoholsilans $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ mit 4 Oxyethyleneinheiten
 5 g/l NaNO_2
 1 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Beispiel 3:

15 Lösung 3

[0021]

100 g/l H_2SO_4
 20 g/l H_2SiF_6
 10 g/l Polyoxyethylenether des Decylalkohols mit 5 Oxyethyleneinheiten
 5 g/l NaNO_3
 3 g/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

25 Vergleichsbeispiel:

[0022]

120 g/l HNO_3
 20 g/l H_2SiF_6
 5 g/l Polyoxyethylenether des Stearylalkohols mit 20 Oxyethyleneinheiten
 2 g/l Gelatine

Beispiel 4:

35

Verzinnung

[0023] 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.

Tauchverzinnungsbad 1

[0024]

45

100 g/l H_2SO_4
 40 g/l SnSO_4
 3,5 g/l HBF_4
 2 g/l Gelatine
 1 g/l Polyoxyethylenether des Decylalkohols mit 5 Oxyethyleneinheiten

Tauchverzinnungsbad 2

[0025]

55

100 g/l H_2SO_4
 40 g/l SnSO_4
 7 g/l KBF_4

2 g/l Gelatine

0,1 g/l Polyoxyethylenether des Stearylalkohols mit 20 Oxyethyleinheiten

Tauchverzinnungsbad 3

[0026]

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 H_2SiF_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 Oxyethyleinheiten

Verzinnungsergebnisse

[0027] 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 Stahloberflächen.

Vergleichsbeispiel:

[0028] 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

1. Beizaktivierungslösungen für die Vorbehandlung von Aluminium-Stahl-Verbundwerkstoffen vor einer Tauchverzinnung, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie Schwefelsäure, Hexafluorokieselsäure, Netzmittel und Nebengruppenmetallkationen enthalten.
2. Lösungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gehalt an Schwefelsäure 50 bis 150 g/l beträgt
3. Lösungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gehalt an Hexafluorokieselsäure 5 bis 25 g/l beträgt.
4. Lösungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gehalt an Netzmittel 1 bis 20 g/l beträgt.

5. Lösungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Netzmittel ausgewählt sind aus Polyoxyethylenethersiden.
6. Lösungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gehalt an Nebengruppenmetallkationen 0,05 bis 1 Gew.-% beträgt.
7. Lösungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Nebengruppenmetallkationen ausgewählt sind aus den Nebengruppen 1 bis 2 und 5 bis 8.
8. Lösungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie Nitrat- und/oder Nitriten enthalten.
9. Lösungen nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gehalt an Nitrationen 0,05 bis 3 Gew.-% beträgt.
10. Lösungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gehalt an Nitriten 0,05 bis 3 Gew.-% beträgt.
11. Verfahren zur Beizaktivierung von Aluminium-Stahl-Verbundwerkstoffen vor einer Tauchverzinnung, **dadurch gekennzeichnet, daß** man Beizaktivierungslösungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 mit dem Verbund bei Temperaturen im Bereich von 15 bis 70 °C im Verlauf von 1 bis 9 min mit in Kontakt bringt.

Claims

1. Pickling/activation solutions for the pretreatment of aluminium-steel composites prior to dip tinning, **characterized in that** they comprise sulphuric acid, hexafluorosilicic acid, wetting agents and transition metal cations.
2. Solutions according to Claim 1, **characterized in that** the sulphuric acid content is from 50 to 150 g/l.
3. Solutions according to Claim 1, **characterized in that** the hexafluorosilicic acid content is from 5 to 25 g/l.
4. Solutions according to Claim 1, **characterized in that** the wetting agent content is from 1 to 20 g/l.
5. Solutions according to Claim 1, **characterized in that** the wetting agents are selected from the group consisting of polyoxyethylene ether surfactants.
6. Solutions according to Claim 1, **characterized in that** the transition metal cation content is from 0.05 to 1% by weight.
7. Solutions according to Claim 1, **characterized in that** the transition metal cations are selected from transition groups I and II and V to VIII.
8. Solutions according to Claim 1, **characterized in that** they comprise nitrate and/or nitrite ions.
9. Solutions according to Claim 8, **characterized in that** the nitrite ion content is from 0.05 to 3% by weight.
10. Solutions according to Claim 1, **characterized in that** the nitrate ion content is from 0.05 to 3% by weight.
11. Process for the pickling and activation of aluminium-steel composites prior to dip tinning, **characterized in that** it comprises bringing pickling/activation solutions according to one or more of Claims 1 to 10 into contact with the composite for from 1 to 9 minutes and at temperatures in the range from 15 to 70°C.

Revendications

1. Solutions d'activation et de décapage destinées au prétraitement de matériaux composites aluminium-acier avant un étamage par immersion, **caractérisées en ce qu'elles** contiennent de l'acide sulfurique, de l'acide hexafluorosilicique, des mouillants et des cations de métaux de groupes secondaires.
2. Solutions selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** la teneur en acide sulfurique est de 50 à 150 g/l.

EP 0 967 301 B1

3. Solutions selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** la teneur en acide hexafluorosilicique est de 5 à 25 g/l.
4. Solutions selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** la teneur en mouillants est de 1 à 20 g/l.
- 5 5. Solutions selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** les mouillants sont choisis parmi les tensioactifs polyoxyéthylèneéther.
6. Solutions selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** la teneur en cations de métaux de groupes secondaires est de 0,05 à 1% en poids.
- 10 7. Solutions selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** les cations de métaux de groupes secondaires sont choisis dans les groupes secondaires 1 à 2 et 5 à 8.
8. Solutions selon la revendication 1, **caractérisées en ce qu'elles** contiennent des ions nitrate et/ou nitrite.
- 15 9. Solutions selon la revendication 8, **caractérisées en ce que** la teneur en ions nitrate est de 0,05 à 3% en poids.
10. Solutions selon la revendication 1, **caractérisées en ce que** la teneur en ions nitrite est de 0,05 à 3% en poids.
- 20 11. Procédé pour l'activation et le décapage de matériaux composites aluminium-acier avant un étamage par immersion, **caractérisé en ce qu'on** met en contact des solutions d'activation et de décapage selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 10 avec le matériau composite à des températures dans la plage de 15 à 70°C pendant un laps de temps de 1 à 9 minutes.

25

30

35

40

45

50

55