



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 200 641 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
17.12.2003 Patentblatt 2003/51

(21) Anmeldenummer: **00925252.9**

(22) Anmeldetag: **29.04.2000**

(51) Int Cl.7: **C23C 22/34**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP00/03900

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 00/068458 (16.11.2000 Gazette 2000/46)

(54) **VORBEHANDLUNG VON ALUMINIUMOBERFLÄCHEN DURCH CHROMFREIE LÖSUNGEN**
PRETREATMENT OF ALUMINUM SURFACES WITH CHROME-FREE SOLUTIONS
TRAITEMENT PREALABLE DE SURFACES D'ALUMINIUM A L'AIDE DE SOLUTIONS EXEMPTES
DE CHROME

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

(30) Priorität: **11.05.1999 DE 19921842**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.05.2002 Patentblatt 2002/18

(73) Patentinhaber:
• **Chemetall GmbH**
60487 Frankfurt am Main (DE)
• **Bayerische Motorenwerke AG**
80788 München (DE)
Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(72) Erfinder:
• **WENDEL, Thomas**
D-65824 Schwalbach (DE)
• **BITTNER, Klaus**
D-60385 Frankfurt Am Main (DE)
• **WIETZORECK, Hardy**
D-65934 Frankfurt am Main (DE)

• **MÜLLER, Peter**
D-85598 Baldham (DE)

(74) Vertreter: **Uppena, Franz, Dr. et al**
Dynamit Nobel AG
Patente, Marken & Lizenzen
53839 Troisdorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 153 973 EP-B- 0 700 452
WO-A-95/02077 WO-A-95/14539
WO-A-95/33869 WO-A-96/07772
WO-A-97/04145 DE-A- 4 412 138
US-A- 4 148 670 US-A- 4 339 310
US-A- 5 801 217

• **CHEMICAL ABSTRACTS**, vol. 90, no. 26, 25. Juni
1979 (1979-06-25) Columbus, Ohio, US; abstract
no. 208761q, NAGAE Y.: "Surface treatment of
aluminum and aluminum alloys" Seite 303;
XP002001672 -& JP 54 024232 A (NIHON
PARKERIZING) 23. Februar 1979 (1979-02-23)

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).

EP 1 200 641 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbehandlung von Werkstücken mit einer Oberfläche aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen für die spanlose Umformung und/oder das Verbinden durch Schweißen oder Kleben mit gleichartig vorbehandelten oder gegebenenfalls anderweitig vorbeschichteten Werkstücken oder mit gegebenenfalls vorbehandelten Teilen aus Stahl und/oder verzinktem und/oder legierungsverzinktem Stahl sowie für eine sich daran anschließende korrosionsschützende Behandlung durch Phosphatieren, durch eine chromfreie Konversionsbehandlung, durch Primerauftrag oder durch Lackieren.

[0002] Zur chemischen Oberflächenbehandlung von Metallen, beispielsweise als Vorbereitung für den Auftrag von Lacken, Klebern und Kunststoffen, sind Verfahren bekannt, bei denen in der ersten Stufe die Metalloberfläche gereinigt, in der zweiten Stufe mit Wasser gespült und in der dritten Stufe schließlich mit einer wäßrigen, chemische Umwandlungsüberzüge bildenden Lösung benetzt und der Flüssigkeitsfilm aufgetrocknet wird. Hierdurch wird auf dem Metall ein dünner, nichtmetallischer Überzug gebildet, der bei entsprechend gewählter Zusammensetzung der Behandlungsflüssigkeit und der Reaktionsbedingungen die Oberflächenqualität entscheidend verbessern kann. So können sich z. B. Überzüge aus Lacken, Klebern und Kunststoffen, gegebenenfalls in Form von Folien, durch eine wesentlich größere Haftung und einen beachtlich erhöhten Korrosionsschutz auszeichnen, wenn sie auf derartig vorbehandeltem Metall aufgebracht werden.

[0003] Verfahren der vorgenannten Art arbeiten z. B. mit einer wäßrigen Lösung, die sechswertiges Chrom, dreiwertiges Chrom, Alkaliionen und Siliciumdioxid in bestimmten Mengenverhältnissen enthält und Überzüge für die elektrische Isolation, für den Korrosionsschutz und als Haftgrund für Lacke und dergleichen erzeugt (DE-AS 17 69 582).

[0004] Infolge der Anwesenheit von sechswertigem Chrom ist diesen Verfahren der Nachteil gemeinsam, daß insbesondere Vorsichtsmaßnahmen bei der Applikation des Überzugsmittels und der Handhabung des beschichteten Metalls erforderlich sind.

[0005] Um die mit der Verwendung von Lösungen, die sechswertiges Chrom enthalten, verbundenen Nachteile zu vermeiden, sieht eine andere Verfahrenskategorie zum Aufbringen von Umwandlungsüberzügen speziell für Aluminiumoberflächen, eine Behandlung mit Kompositionen auf Basis der Fluoro-Anionen des Zirkons und/oder Titans vor (US-A-41 48 670, FR-A-942 789, EP-A-106 389, EP-A-825 280).

[0006] In jüngerer Zeit erlangt die Verwendung von Werkstücken mit Oberflächen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen im Fahrzeugbau zunehmend an Bedeutung. Wesentliche Gründe hierfür sind die Reduktion des Fahrzeuggewichts, aber auch die günstige Recyclingfähigkeit derartiger Werkstücke. Dabei ist es im allgemeinen üblich, Fahrzeuge aus mehreren, in der Regel zuvor spanlos umgeformten Teilen, die aus Werkstücken mit Oberflächen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen bestehen, aber auch mit solchen aus Stahl und/oder verzinktem Stahl und/oder legierungsverzinktem Stahl zu verbinden. Die mit Abstand wichtigsten Formen des Verbindens beziehungsweise Zusammenfügens sind Schweißen oder Kleben.

[0007] An das Verbinden der Teile schließt sich regelmäßig eine korrosionsschützende Behandlung an, die je nach Beschaffenheit der verbundenen Teile aus einer Phosphatierbehandlung, einer chromfreien Konversionsbehandlung, einem Primerauftrag oder einer Lackierung bestehen kann.

[0008] Damit ein einwandfreies Verbinden der Teile mit Oberflächen aus Aluminium beziehungsweise aus Aluminiumlegierungen miteinander oder mit Teilen aus Stahl und/oder verzinktem beziehungsweise legierungsverzinktem Stahl gewährleistet ist, muß sichergestellt sein, daß die Oberflächen des Aluminiums beziehungsweise der Aluminiumlegierung frei von Aluminiumoxid beziehungsweise Oxiden eventueller Legierungsbestandteile des Aluminiums sind. Eine sich hierfür anbietende Beizbehandlung führt nicht zum Ziel, da sich die Aluminiumoberfläche nach kürzester Zeit mit einer neuen Oxidschicht überzieht.

[0009] Um das vorstehend skizzierte Problem zu lösen, sieht das Verfahren der EP-B-700 452 vor, Oberflächen aus Aluminium oder seinen Legierungen vor einer zweiten permanent korrosionsschützenden Behandlung zur Vorbehandlung mit einer wäßrigen Lösung in Kontakt zu bringen, die komplexe Fluoride der Elemente Bor, Silicium, Titan, Zirkon oder Hafnium einzeln oder im Gemisch miteinander in Konzentrationen der Fluoro-Anionen von insgesamt 100 bis 4000 mg/l enthalten und einen pH-Wert von 0,3 bis 3,5 aufweisen. Zwischen Vorbehandlung und permanent korrosionsschützender Konversionsbehandlung werden die Teile aus Aluminium oder seinen Legierungen einem spanlosen und/oder spanabhebenden Verformungsprozeß unterzogen, und/oder miteinander oder mit Teilen aus Stahl und/oder verzinktem und/oder legierungsverzinktem Stahl durch Kleben und/oder Schweißen verbunden. Die Applikation der gegebenenfalls Polymere bestimmter Beschaffenheit enthaltenden Lösung kann im Spritzen, Tauchen oder im No-Rinse-Verfahren erfolgen, wobei im Falle des No-Rinse-Verfahrens die Naßfilmmenge zwischen 2 bis 10, vorzugsweise zwischen 4 und 6 ml/m² Metalloberfläche liegen soll. Unabhängig von der Form der Applikation der Lösung ist es vorteilhaft, bei Temperaturen zwischen 40 und 85°C zu trocknen. Zwecks Reinigung werden die Teile aus Aluminium oder seinen Legierungen vor der ersten Konversionsbehandlung sauer oder alkalisch gereinigt, vorzugsweise erfolgen vor der permanent korrosionsschützenden Behandlung noch Reinigungsschritte und Zwischenspülungen mit Wasser und/oder mit aktivierenden Spülbädern.

[0010] Aus den Angaben zu den Konzentrationen an Fluoro-Anionen der zu applizierenden Lösungen einerseits und der Naßfilmmenge andererseits ergibt sich für den Fall des Auftrages einer Fluoro-Titanat enthaltenden Lösung eine Auflage von 0,06 bis 11730 mg/m², vorzugsweise von 0,12 bis 7,04 mg/m² (jeweils angegeben als Titan-Metall) und für den Fall des Auftrages einer Fluoro-Zirkonat enthaltenden Lösung eine Auflage von 0,09 bis 17780 mg/m², vorzugsweise von 0,18 bis 7,04 mg/m² (jeweils angegeben als Zirkon-Metall) .

[0011] Die der Konzeption der vorliegenden Erfindung vorausgegangenen Untersuchungen haben gezeigt, daß eine Vielzahl der in der EP-B-700 452 beschriebenen Ausgestaltungsmöglichkeiten zu wenig vorteilhaften Ergebnissen, insbesondere hinsichtlich des mit der ersten chemischen Konversionsbehandlung erreichten temporären Korrosionsschutzes und des für die Herstellung von Schweißverbindungen wichtigen Durchgangswiderstandes, führen.

[0012] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Vorbehandlung von Werkstücken mit einer Oberfläche aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen für die spanlose Umformung und/oder das Verbinden durch Schweißen oder Kleben mit gleichartig vorbehandelten oder gegebenenfalls anderweitig vorbeschichteten Werkstücken oder mit Teilen aus Stahl und/oder verzinktem und/oder legierungsverzinktem Stahl sowie eine sich daran anschließende permanent korrosionsschützende Behandlung durch Phosphatieren, durch eine chromfreie Konversionsbehandlung, durch Primerauftrag oder Lackieren bereitzustellen, das regelmäßig zu Werkstücken mit einem hinreichend niedrigen Durchgangswiderstand bei gleichzeitig guten Klebe-Zugscherwerten und guten vorübergehenden Korrosionsschutzwerten führt.

[0013] Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Werkstücke

- a) mit einer Mineralsäure enthaltenden wäßrigen, sauren Lösung im Tauchen oder Spritzen beizt,
- b) mit Wasser spült,
- c) mit einer wäßrigen, sauren Lösung, die chrom- und polymerfrei ist und im wesentlichen aus Ti und Zr als komplexe Fluoride in einem Gewichtsverhältnis von Ti : Zr von 2:1 bis 1:2 sowie ggf. aus kolloidaler Kieselsäure besteht, in der Weise in Kontakt bringt, daß nach dem nachfolgenden Auftrocknen ein Schichtgewicht von 2 bis 15 mg/m² (ber. als Ti/Zr-Metall) resultiert,

man beim In-Kontakt-Bringen des Werkstückes Lösungen einsetzt, die bei Tauch- oder Spritz-Applikation 300 bis 700 mg/l Fluorid (ber. als Fluoro-Anion) enthalten und einen pH-Wert von 4,0 bis 5,0 aufweisen und bei Applikation im Rollenauftragsverfahren 5000 bis 15000 mg/l Fluorid (berechnet als Fluoro-Anion) enthalten und einen pH-Wert von 1,0 bis 3,0 aufweisen.

[0014] Es hat sich gezeigt, daß weder bei der Applikation von Lösungen, die nur Fluoro-Titanat oder nur Fluoro-Zirkonat enthalten, noch bei Applikation von Lösungen, bei denen das Gewichtsverhältnis von Titan : Zirkon außerhalb des Gewichtsverhältnisses von 2:1 bis 1:2 liegt, beziehungsweise bei Applikation von Lösungen, die zu Auflagegewichten von Titan/Zirkon außerhalb des Bereiches von 2 bis 15 mg/m² (ber. Als Titan/Zirkon-Metall) führen, bezüglich der Aufgabenstellung zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden. Im Hinblick auf das einzustellende Auflagegewicht ist es daher von entscheidender Bedeutung, daß je nach Art der Applikation hinsichtlich der Konzentration der Fluoro-Anionen und des pH-Wertes unterschiedlich beschaffene Lösungen eingesetzt werden.

[0015] Zur Erlangung des mit der Erfindung verfolgten Zieles ist es weiterhin wesentlich, daß die Werkstücke mit einer Mineralsäure enthaltenden wäßrigen, sauren Lösung im Tauchen oder Spritzen, gebeizt werden. Eine alkalische Reinigung hat beispielsweise die Entstehung von Titan/Zirkon-Schichten mit schlechten Durchgangswiderstandswerten zur Folge. Gleiches gilt für Schichten, die unter Verwendung polymerhaltiger Lösungen erhalten werden, weshalb die innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens einzusetzenden Lösungen polymerfrei sein müssen.

[0016] Die Verbindung der erfindungsgemäß vorbehandelten Werkstücke kann mit gleichartig vorbehandelten oder gegebenenfalls andersartig vorbeschichteten, z. B. phosphatierten Werkstücken, mit Oberflächen aus Aluminium oder dessen Legierungen geschehen. Sofern eine Verbindung mit Teilen aus Stahl und/oder verzinktem und/oder legierungsverzinktem Stahl beabsichtigt ist, können diese Teile blanke oder vorbeschichtete Oberflächen aufweisen. Eine geeignete Vorbeschichtung kann z. B. eine Phosphatschicht mit einem Schichtgewicht von maximal 2 g/m² oder eine Schicht eines leitfähigen Primers sein.

[0017] Sofern die Werkstücke beölt sind, ist dem Beizprozeß eine Reinigungs-/Entfettungsstufe vorzuschalten oder der Beizprozeß ist in der Weise zu führen, daß eine gleichzeitige Reinigung/Entfettung erfolgt. Letzteres kann durch Zusatz von Tensid zur Beizlösung geschehen.

[0018] Als Verfahren zur Phosphatierbehandlung stehen solche, die mit Lösungen auf Basis Zinkphosphat, insbesondere entsprechend der Niedrigzink-Technologie, oder mit Alkaliphosphat arbeiten, im Vordergrund. Die Lösungen können durch Zusatz weiterer geringer Mengen von mehrwertigen Kationen, wie Calcium, Magnesium, Nickel, Kupfer oder Mangan, modifiziert sein.

[0019] Zur chromfreien Konversionsbehandlung gelangen insbesondere saure Lösungen der Fluoro-Komplexe von Titan, Zirkon, Hafnium, aber auch Bor und Silicium, gegebenenfalls mit einem Gehalt an organischem Polymer, zum

Einsatz.

[0020] Als Primer können sogenannte Reaktionsprimer oder Haftgrundmittel aufgebracht werden.

[0021] Die erfindungsgemäße Vorbehandlung der Werkstücke stellt einen hinreichenden, vorübergehenden Korrosionsschutz für längere Lagerzeiten sicher. Während dieser Zeit erfolgt keine negative Beeinflussung der Schweißbarkeit, insbesondere des elektrischen Widerstandsschweißens, oder der Verklebbarkeit. Auch ist mit Blick auf die Schweißbarkeit gewährleistet, daß der Durchgangswiderstand an allen Oberflächenbereichen des Werkstückes praktisch gleich ist.

[0022] Werkstücke im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Band, Blech und Einzelteile, wie Profile.

[0023] Die Applikation der Lösung gemäß Stufe c) kann im Spritzen oder Tauchen jeweils mit oder ohne Wasserspülung erfolgen. Bei Applikation ohne Wasserspülung ist es vorteilhaft, überschüssige Behandlungslösung durch Abquetschrollen zu entfernen.

[0024] Bei der Behandlung von Blech oder Band ist die Aufbringung der Behandlungslösung nach dem Roll Coater-Verfahren besonders vorteilhaft. Es erlaubt in einem Arbeitsgang eine definierte Einstellung der gewünschten Naßfilmdicke.

[0025] Im Anschluß an die vorstehend beschriebenen Applikationsarten der Lösung wird das Werkstück getrocknet beziehungsweise die Lösung aufgetrocknet. Objekttemperaturen von 30 bis 90°C sind besonders vorteilhaft.

[0026] Zum Ansatz der Behandlungsflüssigkeiten werden üblicherweise Konzentrate verwendet, die mit salzarmem Wasser, vorzugsweise vollentsalztem Wasser, auf die jeweils einzustellenden Konzentrationen verdünnt werden. Besonders vorteilhaft ist es zwecks Vermeidung des Eintrags von Alkali-Ionen, die benötigten Fluoro-Anionen des Zirkons und Titans mit Hilfe der freien Säuren einzubringen und den jeweiligen pH-Wert im Bedarfsfall durch Zugabe von Ammoniak einzustellen.

[0027] Das Beizen der Werkstücke (Verfahrensstufe a)) geschieht mit einer Mineralsäure enthaltenden wäßrigen, sauren Lösung. Es kann elektrolytisch oder chemisch erfolgen. Beim elektrolytischen Beizen ist als Mineralsäure Phosphorsäure besonders geeignet. Das Beizen auf chemischem Wege, dem wegen der apparativ weniger aufwendigen Arbeitsweise in der Regel der Vorzug gegeben wird, kann mit Salpetersäure oder Salpetersäure/Flußsäure vorgenommen werden. Entsprechend einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden die Werkstücke mit einer Lösung im Spritzen oder Tauchen gebeizt, die Tensid, Fluorwasserstoff und Schwefelsäure enthält, wobei sich Lösungen, die 3 bis 8 g/l Schwefelsäure, 50 bis 150 mg/l nicht komplex gebundenes, freies Fluorid und 1 bis 3 g/l nichtionogenes Tensid' enthalten, als besonders geeignet erwiesen haben. Als nichtionische Tenside sind Ethylenoxid-Addukte an Fettalkohole und beispielsweise Abietinsäure besonders geeignet.

[0028] Die Messung des freien Fluorids wurde mit einer Fluoridsensitiven Elektrode durchgeführt, wobei die Kalibrierung der Elektrode mit Lösungen vorgenommen wurde, deren pH-Wert identisch mit dem der zu prüfenden Lösung war.

[0029] Um in der nachfolgenden Behandlung gemäß Stufe c) Schichten mit einem optimalen Durchgangswiderstand zu erzielen, sollte der Beizprozeß in der Weise geführt werden, daß ein Metallabtrag von ca. 0,1 bis 0,6 g/m² Werkstückoberfläche erhalten wird.

[0030] Die sich an das Beizen der Werkstücke anschließende Wasserspülung - entsprechend Stufe b) - erfolgt vorzugsweise in mehreren Spülstufen, wobei es besonders vorteilhaft ist, das Spülwasser kaskadenartig dem Werkstück entgegengerichtet zu führen. Dabei sollte die letzte Spülstufe mit vollentsalztem Wasser durchgeführt werden. Durch die sich an die Beiz- und Spülstufe anschließende Behandlung gemäß Stufe c) wird verhindert, daß auf den Werkstücken mit einer Oberfläche aus Aluminium oder Aluminiumlegierung ein erneutes Wachstum einer Oxidschicht auftritt.

[0031] Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, die Werkstücke in Stufe c) mit einer kolloidale Kieselsäure enthaltenden Lösung in Kontakt zu bringen.

Durch den Gehalt der Lösung an Kieselsäure wird bei einer nachfolgenden Lackierung die Lackhaftung verbessert. Eine nachteilige Beeinflussung des Durchgangswiderstandes erfolgt nicht. Eine besonders geeignete Kieselsäure ist pyrogene Kieselsäure mit einer mittleren Teilchengröße von 10 bis 25 nm. Besonders vorteilhafte Auflagegewichte liegen zwischen 2 und 30 mg/m² (ber. als Si). Aufgrund dieser Angaben sind die einzustellenden Kieselsäurekonzentrationen in den jeweiligen, in Stufe c) zur Anwendung gelangenden Behandlungslösungen anhand weniger Versuche in einfacher Weise zu ermitteln. Bei Applikation der Lösung im Roll Coater-Verfahren läßt sie sich über die aufzubringende Naßfilmmenge leicht errechnen.

[0032] Im Falle einer sich an Stufe c) anschließenden Folgebehandlung durch spanlose Umformung sieht eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung vor, auf die Werkstücke ein Schmiermittel aufzubringen. Hierbei handelt es sich insbesondere um Umformöle auf Mineralölbasis, die vollsynthetisch oder nativ sein können, oder um Trockenschmierstoffe auf Basis Polyethylen/Polyacrylat.

[0033] Vor der permanent korrosionsschützenden Behandlung ist es in der Regel zweckdienlich, Reinigungs- und Wasserspülstufen zwischenschalten. Bei einem vorgesehenen Primer- oder Lackauftrag empfiehlt sich eine vorherige Trocknung. Sofern sich eine chromfreie Konversionsbehandlung anschließen soll, kann bei Applikation im Tauchen

oder Spritzen auch naß in naß, d. h. ohne vorherige Trocknung, gearbeitet werden. Bei Applikation gemäß dem Roll Coater-Verfahren ist eine Zwischentrocknung unerlässlich. Für den Fall einer nachfolgenden Phosphatierbehandlung, die ebenfalls naß in naß erfolgen kann, ist es zweckmäßig, eine Aktivierungsbehandlung, beispielsweise mit einem Titan und Phosphat enthaltenden Aktivierungsmittel, vorzusehen.

[0034] Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden regelmäßig Werkstücke mit Schichten erhalten, die ein einwandfreies Verformen und/oder Verkleben bzw. infolge des geringen und über die Werkstückoberfläche gleichmäßigen elektrischen Durchgangswiderstandes ein einwandfreies und problemloses Verschweißen gestatten. Darüber hinaus sind die Werkstücke für eine sich anschließende permanent korrosionsschützende Behandlung bestens geeignet.

[0035] Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiele

[0036] Mit Ausnahme eines Blechsatzes, der alkalisch gereinigt wurde (Beispiel 1), wurden Bleche aus Aluminiumlegierungen der Qualität AA 6016 und AA 5182 zunächst bei einer Temperatur von 50°C im Tauchen oder Spritzen entfettend gebeizt. Die Beizlösung enthielt

6 g/l Schwefelsäure (100 %-ig)

100 mg/l Flußsäure (100 %-ig)

2 g/l nichtionisches Tensid, bestehend aus ethoxyliertem Fettalcohol und ethoxylierter Abietinsäure im Gewichtsverhältnis 1:1.

[0037] Der Beizprozeß wurde in der Weise geführt, daß der Beizabtrag

bei der Legierung AA 5182 0,3 bis 0,4 g/m² und

bei der Legierung AA 6016 0,2 bis 0,3 g/m²

betrug. Hierzu waren Behandlungszeiten zwischen 5 und 20 sec erforderlich.

[0038] Im Anschluß daran wurden die Werkstücke gründlich mit Wasser, in der letzten Stufe mit vollentsalztem Wasser, gespült. Die am Einzelblech gemessenen Durchgangswiderstände betrugen bei Legierung AA 5182 6 bis 8 µ-Ohm, bei der Legierung AA 6016 9 bis 11 µ-Ohm.

[0039] Danach erfolgte eine Behandlung mit Lösungen der Hexafluorsäuren des Titans und/oder Zirkons, deren Daten hinsichtlich der Konzentration an Titan und/oder Zirkon, des pH-Wertes und der Applikationsform in Tabelle 1 wiedergegeben sind. Soweit erforderlich erfolgte die Einstellung des pH-Wertes mit Ammoniaklösung.

Tabelle 1:

Beispiel	Konzentration in mg/l					pH-Wert	Applikation
	Ti	Zr	TiF6	ZrF6	TiF6+ZrF6		
1	354	360	1197	810	2007	2,4	Tauchen
2	354	360	1197	810	2007	2,4	Tauchen
3	362	1074	1224	2416	3640	1,9	RollCoater
4	1075	360	3634	810	4444	1,8	RollCoater
5	700	0	2367	0	2367	2	Tauchen
6	60	60	203	135	338	4,2	Spritzen
7	120	120	406	270	676	4,1	Tauchen
8	1328	1328	4490	2987	7477	2	RollCoater
9	60	60	203	135	338	4,2	Tauchen
10	0	40	0	90	90	4,2	Tauchen
11	60	60	203	135	338	4,2	Tauchen
12	60	60	203	135	338	4,2	Tauchen
13	2700	2600	9128	5849	14977	1,8	RollCoater

EP 1 200 641 B1

[0040] Die Applikation der Lösungen, die Raumtemperatur besaßen, geschah im Tauchen oder gemäß dem Roll Coater-Verfahren, wobei die Tauchdauer bzw. Naßfilmdicke in der Weise gewählt wurde, daß die in Spalte 2 der Tabelle 2 genannten Auflagegewichte (ber. als Titan- bzw. Zirkon-Metall) resultierte. Im Falle der Applikation durch Tauchen oder Spritzen wurde überschüssige Behandlungslösung durch Abquetschrollen entfernt und anschließend die behandelte Oberfläche getrocknet. Das Trocknen bzw. das Auftrocknen bei der Roll Coater-Applikation erfolgte bei jeweils 60°C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Tabelle 2:

Bei- spiel	Auflage (mg/m ²)				Durchgangswiderstand				Klebe-Zugscherwerte (N/mm ²)			
	6016 Ti	5182 Ti	6016 Zr	5182 Zr	6016 direkt	5182	6016 n.30	5182 Tagen	6016 Anfang	5182	6016 20 Rdn	5182 SCAB
1	10		10		114		147		12,6		11,2	
2	10		10		30		92				12,2	
3	3		8		21		52		13,1		11,4	
4	8		3		49		80		12,8		11,2	
5	10				40		68		13,3		11,0	
6	2		2		4		8		14,2		13,0	
7	6		6		22		23		13,3		12,4	
8	4		4		12		20		13,5		13,0	
9	6	7	4	5	18	10	31	34	15,8		16,8	11,5
10			8	8	26	38	45	95	16,4		17,4	12,1
11	5	4	3	4	11	9	27	36	15,7		16,8	11,8
12	4	4	4	4	10	18	24	35	15,3	16,7	15,3	14,7
13	4	4	4	4	21		30		17,8		16, 7	

EP 1 200 641 B1

[0041] In den Spalten 3 und 4 der Tabelle 2 sind die bei Einzelblechmessungen erhaltenen Durchgangswiderstände in μ -Ohm bzw. die Klebe-Zugscherwerte in N/mm² wiedergegeben. Die Messung der Durchgangswiderstände wurde unmittelbar nach der Trocknung/Auftrocknung (erste Reihe "direkt") und nach einer Lagerung von 30 Tagen (zweite Reihe "n. 30 Tagen") durchgeführt. Sie erfolgte gemäß DVS-Merkblatt 2929 mit Kupferelektroden mit 20 mm Durchmesser. Die Klebe-Zugscherwerte wurden mit Zugscherversuchen gemäß DIN 53283 mit Hilfe eines im Handel erhältlichen Zwei-Komponenten-Epoxi-Klebers ermittelt. Die erste Reihe der Spalte 4 von Tabelle 2 gibt die Meßwerte an, die unmittelbar nach der Verklebung erhalten wurden, die zweite Reihe zeigt die Meßwerte an, die nach 30 Tagen Salzsprüh-Kondenswasser-Wechseltest entsprechend VDA 621-415 erhalten wurden.

[0042] Den Meßwerten der Tabelle 2 läßt sich folgendes entnehmen. Die zum Nachweis der Notwendigkeit einer sauren Beizbehandlung in Stufe a) im Beispiel 1 vorgenommene Behandlung der Aluminiumbleche mit einem alkalischen Reiniger führt zu Blechen mit zwar guten Klebe-Zugschereigenschaften, aber mit extrem schlechten Durchgangswiderständen.

[0043] Beispiel 2 läßt erkennen, daß infolge eines zu hohen Auflagegewichtes der bei der Behandlung gemäß Stufe c) erhaltenen Schicht sehr hohe Durchgangswiderstände - insbesondere nach einer Lagerung von 30 Tagen - erhalten werden.

[0044] Bei den Beispielen 3 bis 5 und 10 liegen zwar die erhaltenen Auflagegewichte im angestrebten Bereich, jedoch sind infolge des Titan/Zirkon-Verhältnisses in der Behandlungslösung für Verfahrensstufe c) von ca. 1:3 (Beispiel 3) bzw. ca. 3:1 (Beispiel 4) bzw. infolge der Zirkonfreiheit (Beispiel 5) bzw. der Titanfreiheit (Beispiel 10) der Lösung die erhaltenen Durchgangswiderstände, insbesondere nach 30-tägiger Lagerung, nicht akzeptabel.

[0045] Demgegenüber zeigen die Beispiele 6 bis 9 und 11 bis 13, daß bei Einhaltung der erfindungswesentlichen Bedingungen hinsichtlich Art der Beizbehandlung, des Ti/Zr-Verhältnisses, des erzeugten Auflagegewichtes, der jeweiligen Konzentrations- und pH-Bereiche der Behandlungslösungen Schichten mit extrem guten Durchgangswiderständen bei gleichzeitig guten Klebeeigenschaften erhalten werden.

[0046] Die Ergebnisse des Korrosionsschutzes waren in allen Fällen gut.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vorbehandlung von Werkstücken mit einer Oberfläche aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen für die spanlose Umformung und/oder das Verbinden durch Schweißen oder Kleben mit gleichartig vorbehandelten oder gegebenenfalls anderweitig vorbeschichteten Werkstücken oder mit gegebenenfalls vorbeschichteten Teilen aus Stahl und/oder verzinktem und/oder legierungsverzinktem Stahl sowie für eine sich daran anschließende permanent korrosionsschützende Behandlung durch Phosphatieren, durch eine chromfreie Korversionsbehandlung, durch Primerauftrag oder durch Lackieren, wobei man die Werkstücke

a) mit einer Mineralsäure enthaltenden wäßrigen, sauren Lösung im Tauchen oder Spritzen beizt,

b) mit Wasser spült

c) mit einer wäßrigen, sauren Lösung, die chrom- und polymerfrei ist und im wesentlichen aus Ti und Zr als komplexe Fluoride in einem Gewichtsverhältnis von Ti : Zr von 2:1 bis 1:2 sowie ggf. aus kolloidaler Kieselsäure besteht, in der Weise in Kontakt bringt, daß nach dem nachfolgenden Auftrocknen ein Schichtgewicht von 2 bis 15 mg/m² (ber. als Ti/Zr-Metall) resultiert, man beim in-Kontakt-Bringen des Werkstückes Lösungen einsetzt, die bei Tauch- oder Spritz-Applikation 300 bis 700 mg/l Fluorid (ber. als Fluoro-Anion) enthalten und einen pH-Wert von 4,0 bis 5,0 aufweisen und bei Applikation im Rollenauftragsverfahren 5000 bis 15000 mg/l Fluorid (ber. als Fluoro-Anion) enthalten und einen pH-Wert von 1,0 bis 3,0 aufweisen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die Werkstücke mit einer Tensid, Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure enthaltenden Lösung beizt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei man die Werkstücke mit einer Lösung beizt, die 3 bis 8 g/l Schwefelsäure, 50 bis 150 mg/l freies Fluorid und 1 bis 3 g/l nichtionisches Tensid enthält.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei man für den Fall der Vorbehandlung der Werkstücke für die spanlose Umformung vor dem Umformungsprozeß ein Schmiermittel aufbringt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei man vor der permanent korrosionsschützenden Behandlung Reinigungs-, Wasserspül- und gegebenenfalls Aktivierungsbehandlungen vornimmt.

Claims

1. Method of pretreating workpieces having a surface of aluminium or aluminium alloys for non-cutting shaping and/or for joining by welding or adhesive bonding to workpieces that have been pretreated in the same manner or optionally precoated in a different manner or to optionally precoated parts of steel and/or galvanised and/or alloy-galvanised steel, and also for subsequent permanent anticorrosive treatment by phosphating, by a chrome-free conversion treatment, by application of a primer or by lacquering, wherein the workpieces

a) are pickled using an aqueous acidic solution containing a mineral acid, by immersion or spraying,

b) are rinsed with water,

c) are brought into contact with an aqueous acidic solution that is chrome- and polymer-free and consists substantially of Ti and Zr as complex fluorides in a ratio by weight of Ti:Zr of from 2:1 to 1:2, and optionally of colloidal silica, in such a manner that a layer weight of from 2 to 15 mg/m² (calculated as Ti/Zr metal) is obtained after subsequent drying, the solutions with which the workpiece is brought into contact, in the case of application by immersion or spraying, contain from 300 to 700 mg/l of fluoride (calculated as fluoro anion) and have a pH value of from 4.0 to 5.0 and, in the case of application by the roller application process, contain from 5000 to 15,000 mg/l of fluoride (calculated as fluoro anion) and have a pH value of from 1.0 to 3.0.

2. Method according to claim 1, wherein the workpieces are pickled using a solution containing surfactant, hydrofluoric acid and sulfuric acid.

3. Method according to claim 2, wherein the workpieces are pickled using a solution that contains from 3 to 8 g/l of sulfuric acid, from 50 to 150 mg/l of free fluoride and from 1 to 3 g/l of non-ionic surfactant.

4. Method according to one or more of claims 1 to 3, wherein, in the case of pretreatment of the workpieces for non-cutting shaping, a lubricant is applied prior to the shaping process.

5. Method according to one or more of claims 1 to 4, wherein treatments comprising cleaning, rinsing with water and, optionally, activation are carried out prior to the permanent anticorrosive treatment.

Revendications

1. Procédé de pré-traitement de pièces destinées à être soumises à un déformage sans enlèvement de copeaux ayant une surface en aluminium ou en alliage d'aluminium, et/ou à l'assemblage par soudure ou par collage avec des pièces usinées ayant subi un pré-traitement similaire, ou le cas échéant revêtues au préalable de manière différente, ou le cas échéant avec des pièces en acier et/ou en acier zingué et/ou en acier revêtu d'un alliage de zinc, le cas échéant préalablement revêtues, et ensuite à un traitement conférant une protection permanente contre la corrosion, par phosphatation, par un traitement de conversion exempt de chrome, par application d'une couche primaire ou par dépôt d'un vernis, dans lequel

a) on décape les pièces avec des solutions acides aqueuses contenant des acides minéraux, par immersion ou pulvérisation,

b) on rince avec de l'eau,

c) on met en contact les pièces usinées avec une solution acide aqueuse, exempte de chrome et de polymère et qui est constituée essentiellement de Ti et Zr sous forme de fluorures complexes dans un rapport en poids de Ti/Zr allant de 2 : 1 à 1 : 2, ainsi que d'acide silicique colloïdal, de façon à ce que, après le séchage consécutif, il reste un poids de couche de 2 à 15mg/m² (calculé comme métal Ti/Zr), on utilise, lors de la mise en contact de la pièce usinée des solutions qui contiennent lors de l'application par immersion ou pulvérisation de 300 à 700 mg/l de fluorure (calculé comme anions fluorure) et qui présentent un pH allant de 4,0 à 5,0 et qui contiennent lors de l'application au rouleau de 5000 à 15000 mg/l de fluorure (calculé comme anions fluorure) et qui présentent un pH allant de 1,0 à 3,0.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on décape les pièces à l'aide d'une solution contenant un tensioactif, de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique.

EP 1 200 641 B1

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel on décape les pièces à l'aide d'une solution qui contient de 3 à 8 g/l d'acide sulfurique, de 50 à 150 mg/l de fluorure libre et de 1 à 3 g/l de tensioactif non ionique.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel, dans le cas du pré-traitement de la pièce pour le déformage sans enlèvement de copeaux, on introduit un lubrifiant, avant l'opération de déformage.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel on entreprend, préalablement au traitement conférant une protection permanente contre la corrosion, des traitements de nettoyage, de rinçage à l'eau et le cas échéant d'activation.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55