

(19)



(11)

**EP 3 498 890 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**19.06.2019 Patentblatt 2019/25**

(51) Int Cl.:  
**C25D 11/16** (2006.01) **C23C 22/78** (2006.01)  
**C23G 1/12** (2006.01) **C23G 1/22** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **17206709.2**

(22) Anmeldetag: **12.12.2017**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**  
Benannte Validierungsstaaten:  
**MA MD TN**

(71) Anmelder: **Hydro Aluminium Rolled Products GmbH**  
**41515 Grevenbroich (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Eckhard, Kathrin**  
**53347 Alfter (DE)**  
• **Güßgen, Olaf**  
**50931 Köln (DE)**  
• **Bauer, Oliver**  
**53129 Bonn (DE)**

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack**  
**Patent- & Rechtsanwälte**  
**Partnerschaftsgesellschaft mbB**  
**Bleichstraße 14**  
**40211 Düsseldorf (DE)**

(54) **BEIZVERFAHREN FÜR PROFILE, GEWALZTE BÄNDER UND BLECHE AUS ALUMINIUMLEGIERUNGEN**

(57) In einem Verfahren zum Reinigen eines Aluminiumlegierungsprodukts mit einer alkalischen Beizentfettung und einer sauren Nachbehandlung des alkalisch gebeizten Aluminiumlegierungsprodukts unterzieht man  
(a) das Aluminiumlegierungsprodukt vor der alkalischen Beizentfettung einer sauren Vorreinigung oder unterzieht  
(b) das Aluminiumlegierungsprodukt einer alkalischen

Beizentfettung, einer folgenden Säurespüle, einer erneuten alkalischen Behandlung und einer folgenden weiteren Säurespüle unterzieht, wobei das Aluminiumlegierungsprodukt ein gewalztes Aluminiumlegierungsband, ein gewalztes Aluminiumlegierungsblech und Aluminiumlegierungsprofil sein kann.

Fig. 1



**EP 3 498 890 A1**

**Beschreibung**

## TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG

- 5 **[0001]** Die Erfindung betrifft ein Reinigungsverfahren für Aluminiumlegierungsprodukte zur Erzeugung einer gleichmäßigen Oberflächenoptik und ausgezeichneter Korrosionsbeständigkeit und mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugte Aluminiumlegierungsprodukte.

## TECHNISCHER HINTERGRUND DER ERFINDUNG

- 10 **[0002]** Bei der Herstellung eines Aluminiumlegierungsbandes aus einem Aluminiumlegierungsbarren wird insbesondere bei den Walzschritten Walzöl oder Walzemulsion verwendet, das/die aufgrund der Walzschritte zusammen mit anderen Partikeln in die Oberfläche des Aluminiumlegierungsbandes eingearbeitet wird. Nach dem Walzen oder zwischen einzelnen Walzstichen können auch Wärmebehandlungen, vorzugsweise Glühungen, also beispielsweise Zwischenglühungen oder Endglühungen, durchgeführt werden, um die Aluminiumlegierungsbänder in einen spezifischen Gefügestand zu überführen oder die gewünschten mechanischen Kennwerte einzustellen. Das Glühen eines Aluminiumlegierungsbandes führt zu einer Anreicherung von Legierungsbestandteilen, wie Zink, Silicium, Kupfer oder Magnesium, insbesondere Magnesiumoxiden, in oberflächennahen Bereichen des Bandes. Diese Anreicherung an der Oberfläche, sei es aufgrund einer Wärmebehandlung des Bands oder durch den Walzprozess oder generell aufgrund der Legierungszusammensetzung, führen zu einer dunkleren Oberfläche des Aluminiumlegierungsbandes, so dass auch nach einer Entfettung das Aluminiumlegierungsband eine dunkle Oberflächenoptik aufweist.

- 15 **[0003]** Die Verunreinigungen an der Oberfläche des Aluminiumlegierungsbandes umfassen folglich Schmutz, Metallabrieb und Öl oder Ölzersetzungsprodukte. Darüber hinaus können in der Oxidschicht an der Oberfläche des Aluminiumlegierungsbandes Defekte vorliegen. Es ist nämlich bekannt, dass die Verformung von Aluminiumwerkstoffen bei erhöhter Temperatur die Oberflächeneigenschaften durch Bildung gestörter oberflächennaher mikrokristalliner Strukturen verändert (Wear 206 (1997), 168).

- 20 **[0004]** Zum Entfernen dieser Verunreinigung und zur Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit kann das Aluminiumlegierungsband einer sauren Beize unterzogen werden. Besonders gute Ergebnisse werden erhalten, wenn das Aluminiumlegierungsband zunächst einer alkalischen Beize oder mildalkalischen Entfettung und in einem nachfolgenden Schritt einer sauren Spüle oder sauren Beize unterzogen wird. Ein solches Verfahren ist in der WO 2013/113598 A1 beschrieben und wird großtechnisch eingesetzt zur Herstellung von Aluminiumblechen für alle möglichen Anwendungszwecke, insbesondere für Anwendungen in der Automobilindustrie. Bei der alleinigen sauren Beize ist der Beizabtrag geringer als bei der alleinigen alkalischen Beize.

- 25 **[0005]** Durch die alkalische Beize wird die Oberflächenstruktur des Aluminiumlegierungsbandes bereinigt. Allerdings verbleiben alkalisch unlösliche Bestandteile der Oxidschicht wie Magnesiumoxide an der Oberfläche des Bandes. Diese werden durch die saure Spüle (Dekapierung) entfernt, wobei insbesondere protrudierende Magnesiumoxid-Strukturen an der Oberfläche des Bandes entfernt werden.

- 30 **[0006]** Es hat sich nun gezeigt, dass eine graue bis graubräunliche Unregelmäßigkeit in den Randbereichen an beiden Seiten des Aluminiumlegierungsbandes auftreten kann. Dieses Phänomen könnte ein Glühdefekt sein. Glühdefekte dieser Art können die Zugänglichkeit der Oberfläche für eine nachfolgende nasschemische Behandlung negativ beeinflussen. Daher zeigen sie sich häufig auch erst ebenda.

- 35 **[0007]** Dieser Glühdefekt könnte dadurch entstehen, dass während des Glühens des Coils Luftsaurestoff aus dem Randbereich des Coils in die Zwischenräume des aufgewickelten Bands eindringt und andererseits Walzöl, Walzölbestandteile oder deren Zersetzungsprodukte von der Aluminiumoberfläche abdampfen und in den Randbereichen des Bandes möglicherweise auf den Luftsaurestoff treffen, wo es dann zu einer chemischen oder physikalischen Reaktion kommt, die zu der grauen bis graubräunlichen Unregelmäßigkeit im Aluminiumlegierungsband führen könnte.

- 40 **[0008]** Es ist ebenfalls denkbar, dass es sich bei diesen Inhomogenitäten um unterschiedliche Mengen und/oder Modifikationen von beispielsweise Magnesium(-oxid) oder anderen Legierungsbestandteilen wie Zink, Silicium, Kupfer handelt, die während der thermischen Behandlung an die Oberfläche migrieren, und hier aufgrund des über den Coilspiegel eindringenden, lokal unterschiedlichen Sauerstoffangebots zwischen den Lagen des aufgewickelten Coils zu einem lateral unterschiedlichen Aufbau der Oxidschicht führt. Erfindungsgemäß wird unter dem Begriff Oberfläche auch die Schicht einer Dicke von vorzugsweise weniger als 0,5 µm, besonders bevorzugt weniger als 0,2 µm von der Oberfläche des Aluminiumlegierungsprodukts ins Innere desselben verstanden (z-Richtung). Insbesondere bei Aluminiumlegierungsbändern aus Aluminiumlegierungen mit einem hohen Anteil an Magnesium können trotz einer alkalischen Entfettung und einer folgenden sauren Spüle solche Inhomogenitäten an der Oberfläche präsent sein. Es ist durchaus denkbar, dass dieser Defekt oder diese Inhomogenität erst durch eine starke alkalische Beize sichtbar gemacht wird. Die starke Beize ist aber dennoch sinnvoll, weil dadurch eine bessere Reinigung der Oberfläche erreicht wird.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0009]** Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem Aluminiumlegierungsprodukte (Werkstücke) erhalten werden, die diesen grauen bis graubräunlichen Rand oder Defekt nicht aufweisen. Dieser Defekt ist deutlich sichtbar bei Aluminiumlegierungsbändern und anderen Aluminiumlegierungsprodukten mit einem vergleichsweise höheren Anteil an Magnesium oder Aluminiumlegierungsbändern und anderen Aluminiumlegierungsprodukten, bei denen der Magnesiumanteil an der Oberfläche durch einen thermischen Prozess (beispielsweise Glühen) angereichert ist. Dennoch ist dieses Verfahren auch vorteilhaft durchführbar bei anderen Aluminiumlegierungen.

**[0010]** Es wurde nun festgestellt, dass die angesprochene Inhomogenität entfernt werden kann, in dem man das Aluminiumlegierungsprodukt sequentiell mehreren pH-Wert-Sprüngen aussetzt. Gelöst wird die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe folglich dadurch, dass man ein Aluminiumlegierungsprodukt zunächst einer sauren Vorreinigung unterzieht, anschließend eine alkalische Beizentfettung ausführt und darauffolgend das Band mit einer Säurespüle behandelt (dreistufiges Verfahren). Alternativ kann das Aluminiumlegierungsprodukt gereinigt werden durch eine alkalische Beizentfettung, eine folgende Säurespüle, eine erneute alkalische Behandlung und eine folgende weitere Säurespüle (vierstufiges Verfahren).

**[0011]** Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Bereitstellung eines Aluminiumlegierungsprodukts, in dem ein gewalztes, bandförmiges Aluminiumlegierungsprodukt von einem Coil abgewickelt, der zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Oberflächenreinigung oder Oberflächenmodifizierung unterzogen, anschließend optional passiviert und wieder zu einem Coil aufgewickelt wird.

**[0012]** Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Bereitstellung eines Aluminiumlegierungsprodukts, in dem eine Aluminiumstrangpresslegierung zu einem Profil extrudiert, der zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Oberflächenreinigung oder Oberflächenmodifizierung unterzogen und anschließend optional an der Oberfläche passiviert und gegebenenfalls einer weiteren Formgebung unterzogen und optional pulverlackiert wird.

**[0013]** Gegenstand der Erfindung ist schließlich ein Aluminiumlegierungsprodukt, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten worden ist und die beschriebene Oberflächeninhomogenität trotz eines starken Beizabtrags nicht aufweist.

**[0014]** Die erfindungsgemäße Abfolge dieser mindestens drei Beizschritte ist neu und führt überraschend zu besseren Eigenschaften. Das erfindungsgemäße Verfahren liefert Aluminiumlegierungsbänder und -bleche mit einem verbesserten Oberflächenerscheinungsbild, mit verbesserten Korrosionstestergebnissen, und es erlaubt eine Steigerung der Geschwindigkeit der Oberflächenbehandlung des Metallbands, weil die Behandlungszeit in der alkalischen Entfettung ohne Beeinträchtigung der Qualität des Bandes verkürzt werden kann.

## BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

**[0015]** Der Begriff Aluminiumlegierungsprodukt im Sinne der Erfindung umfasst Aluminiumlegierungsbänder, Aluminiumlegierungsbleche und Aluminiumlegierungsprofile. Aluminiumlegierungsbänder können durch Walzen von Barren oder gegossenen Bändern erzeugt werden. Aluminiumlegierungsprofile werden durch Strangpressen (Extrudieren) hergestellt. In der nachfolgenden Beschreibung der Erfindung wird stellvertretend für alle diese Aluminiumlegierungsprodukte der Begriff Aluminiumlegierungsband verwendet.

**[0016]** Das erfindungsgemäße Verfahren ist ein optimiertes Beiz- und Oberflächenreinigungsverfahren für Aluminiumlegierungsbänder. Es ist insbesondere vorteilhaft für geglühte Aluminiumlegierungsprodukte, die scharf gebeizt werden sollen. In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden in der Säurevorreinigung die mit Magnesium/Magnesiumoxid oder anderen säurelöslichen Legierungselementen angereicherten Oberflächenschichten des Aluminiumlegierungsbandes entfernt. Die alkalische Beize entfernt die oberflächennahe Aluminiumoxidmatrix und trägt auch Aluminium und alkalisch lösliche Legierungselemente und intermetallische Phasen ab. Die darauf folgende Säurespüle führt zur Entfernung oberflächennaher Legierungselemente und intermetallischer Phasen, die auch nach alkalischer Beize noch vorhanden sind.

**[0017]** Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt das Erreichen besserer Oberflächeneigenschaften, spart Zeit und Ressourcen. Das Erscheinungsbild des Bands wird verbessert. Die unregelmäßigen seitlichen Verfärbungen des Aluminiumlegierungsbandes sind nach dem erfindungsgemäßen Beizverfahren nicht mehr vorhanden. Ein homogenes Erscheinungsbild liegt über die gesamte Oberfläche des Aluminiumlegierungsbandes vor. Aus dieser homogenen optischen Anmutung kann geschlossen werden, dass die Oberfläche an jeder Stelle des Aluminiumlegierungsbandes in gleicher Weise auf die Folgeprozesse vorbereitet ist. Lokale Unterschiede, die auf unterschiedliche Eigenschaften der Oberfläche hindeuten, werden durch das erfindungsgemäße Verfahren sichtbar entfernt und somit ein über die Bandbreite und -länge konstantes Ergebnis erzielt.

**[0018]** Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird darüber hinaus eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit im Filiformtest erzielt. Überraschend werden die Phosphatierbarkeit des Aluminiumlegierungsblechs und dessen Klebstoffhaftung verbessert.

**[0019]** Der Beizerfolg ist als chemische Reaktion grundsätzlich immer abhängig von der Konzentration der Reaktanden, der Temperatur und der Kontaktzeit. Die überraschend höhere Effektivität des alkalischen Beizschrittes ermöglicht nun ökonomische, ökologische oder qualitative Vorteile, da nun entweder die Behandlungstemperatur gesenkt oder die Konzentration in der Beizentfettung verringert oder die Behandlungszeit verkürzt (schnellere Anlagengeschwindigkeit) oder in gleicher Zeit ein höherer Beizabtrag und eine noch sauberere Oberfläche generiert werden kann.

**[0020]** Ausgangsmaterial des erfindungsgemäßen Verfahrens ist beispielsweise ein Aluminiumlegierungsband. Dieses ist durch Warmwalzen eines Aluminiumbarrens und Kaltwalzen oder durch Bandgießen und Kaltwalzen erzeugt worden. Das Aluminiumlegierungsband kann gegläht worden sein. Die eingesetzte Aluminiumlegierung kann eine solche der Klasse AA 5xxx, beispielsweise AA 5005, AA 5083, besonders bevorzugt AA 5182, AA 5754, AA 5454, AA 5251 und AA 5018, oder auch eine solche vom Typ AA 1xxx, beispielsweise AA 1050, AA 1110 und AA 1200, oder vom Typ AA 3xxx, beispielsweise AA 3003, AA 3004, AA 3005, AA 3103, AA 3104 und AA 3105, oder vom Typ AA 6xxx, beispielsweise AA 6016, AA 6014, AA 6005C, AA 6060, AA 6070 und AA 6451 oder vom Typ AA 7xxx und Typ AA 8xxx, beispielsweise AA 8006, AA 8011 und AA 8079 gemäß der International Alloy Designations der "The Aluminium Association" sein. Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders vorteilhaft für Bänder aus Aluminiumlegierungen mit einem höheren Magnesiumgehalt. Die Zusammensetzung solcher Aluminiumlegierungen ist in der Klasse AA5xxx beschrieben.

**[0021]** Weiterhin besonders vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Verfahren für jegliche Aluminiumlegierungen, die während ihrer Herstellung eine Glühung, vorzugsweise eine Zwischenglühung erfahren haben und/oder zur Einstellung des Zustands weichgeglüht oder rückgeglüht oder lösungsgeglüht wurden. Während der thermischen Behandlung diffundieren Legierungselemente an die Oberfläche und können sich dort anreichern. Die Diffusionsgeschwindigkeit der einzelnen Legierungselemente kann unterschiedlich sein. Am schnellsten diffundieren beispielsweise Zink, Magnesium, Silicium und Kupfer. Daher können nach einer thermischen Behandlung die Konzentrationen unmittelbar an der Aluminiumoberfläche ein Vielfaches der Konzentration für diese Legierung sein. Dies gilt für Glühbehandlungen von Aluminiumbändern sowohl im Coil im Kammerofen als auch für Glühbehandlungen im Durchlaufofen.

**[0022]** Das erfindungsgemäße Verfahren ist daher besonders vorteilhaft für im Coil geglähte Aluminiumbänder, bei welchen, wie eingangs ausgeführt, Inhomogenitäten durch unterschiedliche Mengen und/oder Modifikationen von beispielsweise Magnesium(-oxid) oder anderen Legierungsbestandteilen wie Zink, Silicium, Kupfer an der Oberfläche des Aluminiumbandes auftreten können. Die genannten Legierungsbestandteile können während der thermischen Behandlung im Coil an die Oberfläche migrieren und hier aufgrund des über den Coilspiegel eindringenden, lokal unterschiedlichen Sauerstoffangebots zwischen den Lagen des aufgewickelten Coils zu einem lateral unterschiedlichen Aufbau der Oxidschicht führen. Dabei kommt es lediglich darauf an, dass das Aluminiumband im Laufe seiner Herstellung eine Wärmebehandlung im Coil erfahren hat. Verfärbungen oder Schattierungen auf der Aluminiumbandoberfläche resultierend aus Wärmebehandlungen im Coil, sowohl in Form von Zwischenglühungen im Coil als auch in Form von Endglühungen im Coil, können durch das erfindungsgemäße Verfahren nahezu vollständig beseitigt werden.

**[0023]** Beispielsweise kann eine AlMg<sub>4,5</sub>-Legierung, eine typische AA5xxx Aluminiumlegierung für Automobilbleche, im weichgeglühten Zustand eine Oberflächenkonzentration an Mg von durchaus 20% und mehr aufweisen. Eine AlMgSi-Legierung mit nominell 0,5 Gew.-% Mg, ebenfalls eine typische AA6xxx Aluminiumlegierung für Automobilbleche oder für Strangprofile, in der gesamten Legierung kann im lösungsgeglühten Zustand T4 beispielsweise eine Oberflächenkonzentration an Magnesium von 5 Gew.-% und mehr aufweisen. Somit geben die tabellarisch genannten Konzentrationen der Legierungsbestandteile nur geringfügig Aufschluss über diejenige Zusammensetzung, die tatsächlich an der Oberfläche von dem Beizentfettungsmedium chemisch zu bearbeiten ist. Alle thermisch behandelten Legierungen, die beispielsweise Zn, Mg, Si, Cu oder andere schnell diffundierende Legierungselemente enthalten, können in besonderer Weise von dem erfindungsgemäßen Verfahren profitieren.

**[0024]** Die Materialabnahme von der Oberfläche des Aluminiumlegierungsbands nach dem Glühen durch das erfindungsgemäße Verfahren beträgt weniger als 100 nm, vorzugsweise weniger als 50 nm. Es wird folglich vorzugsweise nur die Oberflächenschicht entfernt, in der eine Anreicherung von Magnesium und Magnesiumoxid vorliegt.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Vorreinigung des Aluminiumlegierungsbands erfolgt mit einer sauren Reinigungslösung. Das kann eine wässrige Lösung mindestens einer Mineralsäure, beispielsweise eine wässrige Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und/oder Flußsäure enthaltende Lösung sein. Diese Mineralsäuren können in der sauren Beizlösung in einer Konzentration von 0,2 bis 10 Gew.-% vorliegen. Die Konzentration der Salpetersäure kann vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,5 bis 4 Gew.-% und die der Schwefelsäure vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,5 bis 3,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse der sauren Beizlösung, betragen. Die saure Lösung kann 50 bis 1.000 ppm Fluorid enthalten, bevorzugt 100 bis 500 ppm, besonders bevorzugt 200 bis 400 oder 600 bis 800 ppm Fluorid. Die saure Reinigungslösung kann beizend eingestellt sein und weitere Bestandteile enthalten. Ein oder mehrere Tenside in der wässrigen Beizlösung können die Entfettung der Oberfläche des Aluminiumlegierungsbands unterstützen und die Gleichmäßigkeit und Geschwindigkeit des Beizangriffs der sauren Beizlösung in der Vorreinigungsstufe erhöhen. Vorzugsweise werden ein oder mehrere nicht-ionogene oder ein oder mehrere anionische oder kationische Tenside oder eine Mischung derselben verwendet. Die Reinigung des Bands kann durch

den Einsatz von Komplexbildnern unterstützt werden. Die saure Vorreinigung kann vorzugsweise 0,5 bis 15 Sekunden lang, besonders bevorzugt 1 bis 8 Sekunden oder 1 bis 5 Sekunden lang dauern.

**[0025]** Optional erfolgt nach der sauren Vorreinigung des Aluminiumlegierungsbandes eine Spülung des Bands. Diese Spülung kann in einer oder mehreren Stufen durchgeführt werden. Die Spülflüssigkeit kann Wasser sein. Die Spülflüssigkeit kann neben Wasser ein Tensid und gegebenenfalls weitere Additive enthalten, die die Spülwirkung unterstützen.

**[0026]** Die alkalische Beizflüssigkeit enthält Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallhydroxide oder Carbonate. Vorzugsweise werden Alkalimetallhydroxide verwendet. Besonders bevorzugt ist Natriumhydroxid. Die Konzentration des Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxids beträgt vorzugsweise 0,2 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,4 bis 2,5 Gew.-% oder 0,5 bis 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse der alkalischen Beizflüssigkeit. Die alkalische Beizflüssigkeit kann Additive enthalten. Geeignete Additive sind beispielsweise Tenside und Komplexbildner. Die Tenside sind vorzugsweise ausgewählt aus nichtionischen und anionischen Tensiden. Tenside können in einer Konzentration von 0,13 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Masse der alkalischen Beizflüssigkeit, eingesetzt werden. Geeignete Komplexbildner sind beispielsweise Polyphosphate, Phosphonate, Gluconate, Citrate und Oxalate. Diese können auch im Gemisch in der alkalischen Beizflüssigkeit vorhanden sein. Sie können als Natriumsalze eingesetzt werden.

**[0027]** Die Verweildauer des Aluminiumlegierungsbandes in der alkalischen Beizflüssigkeit kann großtechnisch in der Regel im zweistufigen Verfahren (alkalische Entfettung und anschließende Säurebehandlung - bekanntes Verfahren) 11 bis 45 Sekunden betragen. Es wurde nun überraschend festgestellt, dass wegen der positiven Wirkungen der sauren Vorreinigung für das Ergebnis der gesamten Beizstufe die Verweildauer in der alkalischen Beize im dreistufigen Beizverfahren verringert werden kann. So kann die Verweildauer 1 bis 25 Sekunden betragen. Ist aber eine Geschwindigkeitssteigerung erwünscht, kann die Verweildauer auch auf 1,5 bis 15 Sekunden oder 1,5 bis 3 Sekunden oder 1,5 bis 6 Sekunden gekürzt werden. Diese Verweildauern ermöglichen in dem erfindungsgemäßen Verfahren eine ausreichende Reinigung, Entfettung und Beize der Oberfläche des Aluminiumlegierungsbandes. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt in einem hoch automatisierten industriellen Prozess eine Steigerung der Produktionsgeschwindigkeit von 100 Meter/Minute auf bis zu 150 Meter/Minute.

**[0028]** Die Verweildauer des Aluminiumlegierungsbandes im Entfettungsmedium kann auch von der Laugenkonzentration und dem pH-Wert abhängig sein. Je schärfer die Beize eingestellt ist, desto schneller ist der Materialabtrag. Es ist bekannt, dass ein zu starker alkalischer Angriff Inhomogenitäten der Oberfläche noch deutlicher zum Vorschein bringen kann. Im herkömmlichen zweistufigen Beizentfettungsverfahren ist demnach die Möglichkeit zur Erhöhung der Geschwindigkeit durch Anschärfen der alkalischen Beize beschränkt. Das erfindungsgemäße mindestens dreistufige Verfahren erhöht hier überraschend die Freiheitsgrade. Optional können die Kontaktzeiten je nach Schwere des Glühdefekts entsprechend verlängert werden.

**[0029]** Die Verweildauer des Aluminiumlegierungsbandes im Entfettungsmedium kann auch durch die Temperatur des Entfettungsmediums durch Einstellung auf 50°C bis 85°C, bevorzugt 60°C bis 80°C, besonders bevorzugt 65°C bis 75 °C, beeinflusst werden. Die erhöhte Temperatur führt zu einer höheren Reaktivität des Entfettungsmediums und damit zu einem intensiveren Beizangriff.

**[0030]** Vorzugsweise kann nach der alkalischen Beizentfettung des Aluminiumlegierungsbandes eine Spülung des Bands vorgenommen werden. Ein oder mehrere Spülschritte können erfolgen. Die Spülflüssigkeit kann Wasser sein. Die Spülflüssigkeit kann neben Wasser ein Tensid und gegebenenfalls weitere Additive enthalten, die die Spülwirkung unterstützen.

**[0031]** Nach der alkalischen Beizbehandlung und den optionalen Spülschritten wird das entfettete Aluminiumlegierungsband mit einer sauren Beizflüssigkeit behandelt, die eine starke Mineralsäure enthält. Die Zusammensetzung der sauren Vorreinigungslösung und der sauren Beizlösung können identisch sein. Geeignete starke Mineralsäuren sind folglich Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Die Konzentration der starken Mineralsäure in der sauren Beizflüssigkeit kann 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Masse der sauren Beizflüssigkeit, betragen. Die Konzentration der Salpetersäure beträgt vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,5 bis 4 Gew.-%, und die Konzentration der Schwefelsäure ist vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,5 bis 3,5 Gew.-%. Die genannten Säurekonzentrationen ermöglichen eine gute Reinigung der alkalisch gebeizten Bänder bei hoher Prozessgeschwindigkeit. Beide Säuren erzielen bei der Spülung eine ausreichende Entfernung der Oberflächenbelegung des Aluminiumlegierungsbandes, so dass im Ergebnis prozesssicher eine homogen gebeizte, sehr saubere Oberfläche des Aluminiumlegierungsbandes bereitgestellt werden kann. Optional kann die Beizwirkung der Säurespüle durch Zugabe von Flusssäure oder Fluoriden eingestellt werden. Geeignete Fluoridkonzentrationen sind 50 bis 1.000 ppm, bevorzugt 100 bis 500 ppm, besonders bevorzugt 200 bis 400 oder 600 bis 800 ppm Fluorid. Die Dauer dieser zweiten sauren Spüle kann vorzugsweise 0,5 bis 15 Sekunden, insbesondere 1 bis 8 Sekunden, besonders bevorzugt 1 bis 5 Sekunden betragen.

**[0032]** Zwischen den drei Beizbehandlungen und nach der letzten sauren Spüle wird das Aluminiumlegierungsband vorzugsweise gespült. Diese Spülung erfolgt mit Wasser oder einer wässrigen Flüssigkeit. Zwischen und nach den Beizbehandlungen können beispielsweise eine, zwei oder mehr Spülungen vorgenommen werden. Mit Ausnahme der Schlusspüle können die Spülschritte optional auch entfallen, um einen drastischeren pH-Sprung zu erzielen. Die Schlusspüle erfolgt vorzugsweise mit vollentsalztem Wasser, besonders bevorzugt bei hoher Temperatur, beispiels-

weise 60°C bis 95°C. Im Anschluss kann das Band getrocknet werden.

**[0033]** Vorzugsweise erfolgen die dreistufige und auch die vierstufige Beize des Aluminiumlegierungsprodukts dadurch, dass das Aluminiumlegierungsprodukt mit den jeweiligen Beizflüssigkeiten besprüht wird und durch optionales Spritzspülen zwischen den Beizbehandlungen und nach der letzten Beize behandelt wird. Aluminiumlegierungsbänder können auch durch Beizbäder mit den entsprechenden Beizflüssigkeiten geführt werden, wobei zwischen den Beizbädern Spülbäder angeordnet sein können.

**[0034]** Die Applikation der Behandlungslösungen kann im erfindungsgemäßen Verfahren folglich durch Tauchen, durch Fluten und Abquetschen oder durch eine Spritzbehandlung erfolgen. Spritzapplikationen bedürfen grundsätzlich kürzerer Kontaktzeiten als Tauchbehandlungen bei vergleichbaren Chemikalienkonzentrationen und Behandlungstemperaturen.

**[0035]** In dem erfindungsgemäßen dreistufigen Beizverfahren wird folglich zunächst eine saure Vorreinigung vorgenommen. Anschließend kann eine Spülung des Aluminiumlegierungsbands erfolgen. Dann erfolgt die alkalische Beize / Entfettung. An diese können sich ein oder mehrere Spülungen oder Spülbäder anschließen. Dann erfolgt die finale saure Spüle des Aluminiumlegierungsbandes. Daran können sich erneut ein oder mehrere Spülungen oder Spülbäder anschließen. Den Abschluss bildet vorzugsweise eine Spüle mit vollentsalztem Wasser ( $\kappa < 30 \mu\text{S}$ )

**[0036]** Alternativ zu der dreistufigen Reinigung kann auch eine vierstufige Reinigung erfolgen. Bei der vierstufigen Reinigung wird zuerst der aus der WO 2013/113598 A1 bekannte zweistufige Reinigungsschritt mit alkalischer Beize und anschließender Säurespülung durchgeführt und dann erneut alkalisch behandelt und anschließend sauer behandelt. Vorteil dieser Verfahrensweise ist, dass durch eine kürzere alkalische Beizbehandlung und anschließende Säurespüle die alkalische Beize im zweiten Durchlauf deutlich schneller einsetzt. Im Ergebnis kann die Summe der Dauer der ersten alkalischen Beize und der zweiten alkalischen kürzer sein als die Dauer der einmaligen Beize in dem aus der WO 2013/113598 A1 bekannten Verfahren.

**[0037]** In dem erfindungsgemäßen vierstufigen Verfahren kann die Behandlungsdauer oder Verweildauer des Aluminiumlegierungsprodukts in der ersten alkalischen Beize 1 bis 12 Sekunden, vorzugsweise 1 bis 5 Sekunden, betragen. Die Behandlungsdauer oder Verweildauer des Aluminiumlegierungsprodukts in der ersten sauren Spüle kann 0,5 bis 15 Sekunden, insbesondere 1 bis 8 Sekunden, betragen. Die Behandlungsdauer oder Verweildauer des Aluminiumlegierungsprodukts in der zweiten alkalischen Beize kann 1 bis 12 Sekunden, vorzugsweise 1 bis 5 Sekunden, betragen. Die Behandlungsdauer oder Verweildauer des Aluminiumlegierungsprodukts in der zweiten ersten sauren Spüle kann 0,5 bis 15 Sekunden, insbesondere 1 bis 8 Sekunden, betragen.

**[0038]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen vierstufigen Verfahrens beträgt die Behandlungsdauer des ersten Beizvorgangs nur die Hälfte der Zeit des zweiten Beizvorgangs.

**[0039]** Gemäß einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann nach der mindestens dreistufigen Beizbehandlung oder nach dem vierstufigen Verfahren bzw. nach dem letzten Spülen und gegebenenfalls Trocknen eine Oberflächenpassivierung des Aluminiumlegierungsbands, beispielsweise durch eine Chromatierung, eine chromfreie Passivierung auf Basis von Zirkonium und/oder Titan oder eine Passivierung auf Basis von Sol-Gelen oder Silanen erfolgen. Andere Passivierungen sind auch denkbar.

**[0040]** Bevorzugt wird dabei zum Auftragen der Oberflächenpassivierung ein No-Rinse-Verfahren angewendet. Die Oberflächenpassivierung vereinfacht nachfolgende Prozessschritte, beispielsweise das Fügen der Bauteile mit Hilfe von Klebstoffen, oder durch Schweißen, die Phosphatierung oder die Lackierung der Oberfläche, und sorgt zudem für einen ausreichenden Schutz gegenüber die Oberflächenqualität des Bands beeinträchtigenden Einflüssen. Bevorzugt erfolgt die Oberflächenpassivierung "inline" mit den erfindungsgemäßen Reinigungsverfahren bzw. Beizverfahren. Die "inline" Oberflächenpassivierung kann demnach unmittelbar nach der Spülung im Anschluss an die letzte Säurespüle des Bandes in derselben Anlage stattfinden, ohne das Band vor der Oberflächenpassivierung aufzuwickeln. Hierdurch kann der Oberflächenzustand des Aluminiumlegierungsbandes optimal konserviert werden.

**[0041]** Die erfindungsgemäß erzeugten Aluminiumlegierungsbleche können im Fahrzeugbau, im Offsetdruck, für Verpackungen und Bauzwecke verwendet werden. Sie werden beispielweise eingesetzt im Karosseriebau, für Fahrgestelle, zum Bau von Schiffen und Yachten, für Architekturanwendungen, für Lithographiebänder, Lebensmittel- und Arzneimittelverpackungen, Konservendosen und Verschlüsse.

**Fig. 1** ist eine Fotografie eines Coils aus einem Aluminiumlegierungsband mit dem zuvor beschriebenen Glühdefekt nach alkalischer Entfettung und Säurespüle gemäß WO 2013/113598 A1.

**Fig. 2** ist eine Fotografie eines Coils aus einem Aluminiumlegierungsband gleicher Charge nach kompletter Entfernung des Glühdefekts durch einen dreistufigen Behandlungsprozess mittels Säurevorreinigung, alkalischer Beizentfettung und anschließender Säurespüle.

**Fig. 3** zeigt in einer Fotografie die Ergebnisse eines Korrosionstests in einem erfindungsgemäß erhaltenen Blech und einem Vergleichsblech aus demselben Aluminiumlegierungsband.

**Fig. 4** zeigt grafisch den Verlauf der Masse an Magnesium an der Oberfläche eines Aluminiumlegierungsbands (AA5182) nach dem Glühen und nach dem erfindungsgemäßen dreistufigen Beizverfahren; die Messung der

Magnesiummenge erfolgte durch Glow Discharge- Optical Emission Spectrographie, wobei die obere Kurve die Messergebnisse nach dem Glühen und die untere Kurve die Messergebnisse nach dem erfindungsgemäßen dreistufigen Verfahren wiedergibt.

**[0042]** Das in **Fig. 1** gezeigte Aluminiumlegierungsband weist einen hohen Magnesiumgehalt auf und entspricht einer Zusammensetzung gemäß AA5182. Es zeigt an den Rändern den hier bereits beschriebenen Defekt, der sich in einem unregelmäßig gewellten graubraunen Streifen äußert. Dieses Band wurde zunächst alkalisch (0,5% NaOH, 1,5% einer Entfettungsmittelzusammensetzung aus nicht-ionische und anionische Tensiden und aus Komplexbildnern; Kontaktzeit 45 Sek.) und dann sauer gebeizt (2% HNO<sub>3</sub> + 300ppm F<sup>-</sup>; Kontaktzeit 11 Sek.). Das in **Fig. 2** gezeigte Band ist aus derselben Charge erzeugt wie das Band in **Fig. 1**. Das Band aus **Fig. 2** wurde vor dem in seiner Dauer halbierten Beizprozess (23 Sek.) zusätzlich der erfindungsgemäßen sauren Vorreinigung unterzogen (2% HNO<sub>3</sub> + 300ppm F<sup>-</sup>; Kontaktzeit 11 Sek.). Auf diesem Band ist visuell kein Defekt zu ermitteln.

**[0043]** In einem Laborversuch wurden Aluminiumlegierungsbänder verglichen, die einerseits nach dem erfindungsgemäßen dreistufigen Beizverfahren (Proben CV2, CV3, CV5) und andererseits nach dem bekannten zweistufigen Beizverfahren (Proben CV1, CV4) behandelt wurden. Die Aluminiumlegierung war in beiden Fällen dieselbe und auch die Behandlungen der Bänder vor dem Beizen waren identisch. Es handelt sich um eine Aluminiumlegierung vom Typ AA5182. Vor der Durchführung des Vergleichsversuchs wurden die Bleche mit einem organischen Lösungsmittel entfettet. Das Eintauchen der Bleche in den Bädern erfolgte von Hand. Die Messwerte sind in der folgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1						Beizstufen		
Probe	Abgebeizte Fläche m <sup>2</sup>	Masse vor Beizen	Masse nach Beizen	Masseverlust	Abgebeiztes Flächengewicht	H <sup>+</sup> -vor Sek.	OH <sup>-</sup> Sek.	H <sup>+</sup> Sek.
CV-1	0,0470	134,06g	133,82g	0,24g	5,0 g/m <sup>2</sup>	0	60	30
CV-2	0,0504	134,20g	133,88g	0,34g	6,4 g/m <sup>2</sup>	12	60	12
CV-3	0,0472	133,31g	133,08g	0,23g	4,9 g/m <sup>2</sup>	6	30	6
CV-4	0,0441	133,15g	132,52g	0,63g	14,3 g/m <sup>2</sup>	0	180	60
CV-5	0,0470	133,58g	133,39g	0,19g	4,0 g/m <sup>2</sup>	3	15	3

**[0044]** In der ersten Zeile bezeichnet "H<sup>+</sup> vor" die saure Vorreinigung, die Bezeichnung "OH<sup>-</sup>" steht für die alkalische Beizung und "H<sup>+</sup>" für die anschließende saure Spüle. Die saure Beize enthielt 5 Gew.-% HNO<sub>3</sub> bei Raumtemperatur. Die alkalische Beize enthielt 2 Gew.-% NaOH und 2 Gew.-% einer Entfettungsmittelzusammensetzung bei einer Temperatur von 70 °C.

**[0045]** Das Blech CV-1 liefert nach dem Beizverfahren das Oberflächenerscheinungsbild der Fotografie von **Fig. 1** mit einer inhomogenen Oberflächenfärbung. Die Probe CV-2 zeigt ein gutes Ergebnis mit einer matten und homogenen Oberfläche. Die Probe CV-3 zeigt das beste Ergebnis mit einem matten und homogenen Erscheinungsbild der Oberfläche. Die Probe CV-4 ist besser als Probe CV-1, zeigt aber noch ein inhomogenes Erscheinungsbild. Die Oberfläche von Probe CV-5 zeigt ein leicht inhomogenes Erscheinungsbild mit schwachen Verfärbungen.

**[0046]** Es wurde ein Korrosionstest zu Vergleichszwecken durchgeführt. Dabei wurden Bleche aus zwei Aluminiumlegierungsbändern dem sogenannten "Accelerated Filiform Korrosionstest" unterzogen. Beide Bleche wurden demselben Aluminiumlegierungsband Typ AA5182 entnommen. Die Proben mit der Bezeichnung "Standard" wurden mit dem bekannten zweistufigen Verfahren gebeizt; die übrigen Proben sind erfindungsgemäße Proben. Nach dem Beizen wurden die Probebleche mit einem Klarlack beschichtet. Einer Passivierungsbehandlung wurden die Bleche nicht unterzogen. Entsprechend dem Accelerated Filiform Korrosionstest wurden jeweils Rillen eine Breite von einem Millimeter in die Probenbleche eingebracht. Die Probenbleche wurden mit HCl geimpft und anschließend fünf Tage lang bei 40 °C und einer relativen Luftfeuchte von 80% gehalten. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2				
Beizen	Ritz	Anzahl Filamente auf 5 cm	Filamente /mm	Filiformnr. F= Freq. x L
Standard	1	65,2	1,3	0,7
Standard	2	70,0	1,4	0,7

(fortgesetzt)

<b>Tabelle 2</b>				
Beizen	Ritz	Anzahl Filamente auf 5 cm	Filamente /mm	Filiformnr. F= Freq. x L
Standard	3	52,1	1,0	0,5
Standard	4	54,3	1,1	0,5
Standard	5	55,9	1,1	0,6
Standard	6	39,3	0,8	0,4
Erfindung	1	50,9	1,0	0,5
Erfindung	2	57,5	1,1	0,6
Erfindung	3	55,5	1,1	0,6
Erfindung	4	49,0	1,0	0,5
Erfindung	5	44,6	0,9	0,4
Erfindung	6	50,6	1,0	0,5
Standard	Mittelwert	<b>56,1</b>	1,1	<b>0,6</b>
Erfindung	Mittelwert	<b>51,4</b>	1,0	<b>0,5</b>

**[0047]** Die Tabelle 2 zeigt, dass die Anzahl der Korrosionsfäden nach dem zweistufigen Standardbeizverfahren mit 56,1 Fäden auf 50 mm größer ist als nach dem erfindungsgemäßen Beizverfahren mit 51,4 Fäden auf 50 mm. Das erfindungsgemäß erhaltene Blech zeigt damit eine bessere Widerstandsfähigkeit gegenüber Filiformkorrosion. Insgesamt ergibt sich für die erfindungsgemäßen Bleche ein besserer Filiformfaktor. Eine graphische Darstellung der Testauswirkungen ist in Fig. 3 gezeigt.

**[0048]** Die Beizergebnisse eines erfindungsgemäßen vierstufigen Beizverfahrens werden nachfolgend in der Tabelle 3 gezeigt. Die Behandlung eines Aluminiumlegierungsblechs aus einer Aluminiumlegierung AA5182, die ausführlich in der Publikation International Alloy Designations der "The Aluminium Association" beschrieben ist, erfolgte durch Eintauchen in eine Bad mit einer ersten alkalischen Beize, Spülung mit Wasser, Eintauchen in ein Bad mit einer ersten sauren Spüle, Spülung mit Wasser, Eintauchen in eine Bad mit einer zweiten alkalischen Beize, Spülung mit Wasser, Eintauchen in ein Bad mit zweiter saurer Spüle und Spülung mit Wasser. Die Zusammensetzung der beiden alkalischen Bäder ist dieselbe und die Zusammensetzung der beiden sauren Spülen ist dieselbe. Die alkalische Beizflüssigkeit enthält 2 Gew.-% NaOH und 2 Gew.-% einer Entfettungsmittelzusammensetzung und hatte eine Temperatur von 70 °C. Die saure Spüle enthält 5 Gew.-% HNO<sub>3</sub> bei Raumtemperatur.

**[0049]** Die Ergebnisse in der folgenden Tabelle 3 zeigen, dass das vierstufige erfindungsgemäße Verfahren im Vergleich zu dem bekannten zweistufigen Verfahren (V1, V2) überraschend eine kürzere Behandlungszeit erlaubt und dabei dennoch zu dem guten Ergebnis von V1 führt, in dem die Behandlungszeiten vergleichsweise sehr lang sind. Die für V1 angegebene Behandlungszeit ist aber unwirtschaftlich lang

<b>Tabelle 3</b>					
	1. Beizvorgang		2. Beizvorgang		
	Beizen [Sek]	Dekapieren [Sek]	Beizen [Sek]	Dekapieren [Sek]	Beurteilung/Bemerkung
Blech V1-1	60	60	0	0	Sehr gutes Beizergebnis, matte gleichmäßige Oberfläche
Blech V2-18	16	6	0	0	Schlechtes Beizergebnis, Oberfläche nur leicht angegriffen
Blech V3-2	60	60	60	60	Wie Blech V1-1



(fortgesetzt)

5	Tabelle 3					
10	Blech V4-9	5	20	5	20	Nach 1. Beizvorgang schlechtes Ergebnis, Oberfläche kaum angegriffen. Nach dem 2. Beizvorgang Ergebnis etwas besser, es fand ein leichter Beizvorgang statt. Die Oberfläche ist schon etwas matter aber Beizdauer deutlich zu kurz.
15	Blech V5-10	2	15	20	15	Ergebnis nach 1 Beizvorgang schlecht. Nach dem 2. Beizvorgang sehr gutes Ergebnis erzielt. Matte und gleichmäßige Oberfläche vergleichbar mit V 1
20	Blech V6-11	1	15	20	15	Ergebnis nach 1 Beizvorgang schlecht. Nach dem 2. Beizvorgang sehr gutes Ergebnis erzielt. Matte und gleichmäßige Oberfläche vergleichbar mit V 1
25	Blech V7-12	1	15	15	15	Ergebnis nach 1 Beizvorgang schlecht. Nach dem 2. Beizvorgang sehr gutes Ergebnis erzielt. Matte und gleichmäßige Oberfläche vergleichbar mit V 1
	Blech V8-16	1	3	15	3	Ergebnis nach 1 Beizvorgang schlecht. Nach dem 2. Beizvorgang sehr gutes Ergebnis erzielt. Matte und gleichmäßige Oberfläche vergleichbar mit V 1
	Blech V9-19	1	3	15	3	wie V7-16 nur das Zwischenspülen weggelassen. Ergebnis immer noch sehr gut

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen eines Aluminiumlegierungsprodukts mit einer alkalischen Beizentfettung und einer sauren Nachbehandlung des alkalisch gebeizten Aluminiumlegierungsprodukts, **dadurch gekennzeichnet**,
  - a) **dass** man das Aluminiumlegierungsprodukt vor der alkalischen Beizentfettung einer sauren Vorreinigung unterzieht oder
  - b) **dass** man das Aluminiumlegierungsprodukt einer alkalischen Beizentfettung, dann einer folgenden Säurespüle, darauf einer erneuten alkalischen Behandlung und schließlich einer folgenden weiteren Säurespüle unterzieht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aluminiumlegierungsprodukt ausgewählt ist aus gewalzten Aluminiumlegierungsbändern, aus gewalzten Aluminiumlegierungsblechen und Aluminiumlegierungsprofilen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aluminiumlegierungsprodukt erzeugt ist durch eine Aluminiumlegierung gemäß Typ AA 5xxx, AA 1xxx, AA 3xxx, AA 6xxx und AA 8xxx gemäß der International Alloy Designations der "The Aluminium Association".
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zu reinigende Aluminiumlegierungsprodukt einer Glühung unterworfen wurde.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlungsdauer des Aluminiumlegierungsprodukts gemäß Anspruch 1 (a) in der Vorreinigung 0,5 bis 15 Sekunden, insbesondere 1 bis 8 Sekunden, beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die die Behandlungsdauer des Aluminiumlegierungsprodukts gemäß Anspruch 1 (a) in der alkalischen Beizentfettung 1 Sekunden bis 25 Sekunden, insbesondere 1,5 bis 15 Sekunden, beträgt.

## EP 3 498 890 A1

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlungsdauer des Aluminiumlegierungsprodukts gemäß Anspruch 1 (a) in der sauren Spüle 0,5 bis 15 Sekunden, insbesondere 1 bis 8 Sekunden, beträgt.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aluminiumlegierungsprodukts nach der sauren Spüle einer Passivierung an dessen Oberfläche unterzogen wird.
9. Aluminiumlegierungsprodukt aus einer Aluminiumlegierung gemäß den Klassen AA5xxx, AA 1xxx, AA 3xxx, AA 6xxx und AA 8xxx der der International Alloy Designations der "The Aluminium Association", erhältlich nach einem  
10 der Verfahren der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Aluminiumlegierungsprodukt frei ist von einer grauen bis graubräunlichen Unregelmäßigkeit an der Oberfläche.
10. Aluminiumlegierungsprodukt nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aluminiumlegierungsprodukt vor der Reinigungsbehandlung gegläht worden ist.
- 15 11. Aluminiumlegierungsprodukt nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Magnesiumverteilung an der Oberfläche des Aluminiumlegierungsprodukts über dessen Breite homogen ist.
12. Aluminiumlegierungsprodukt nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aluminiumlegierungsprodukt ausgewählt ist aus gewalzten Aluminiumlegierungsbändern, aus gewalzten Aluminiumlegierungsblechen und aus  
20 Aluminiumlegierungsprofilen.

**Fig. 1**



**Fig. 2**

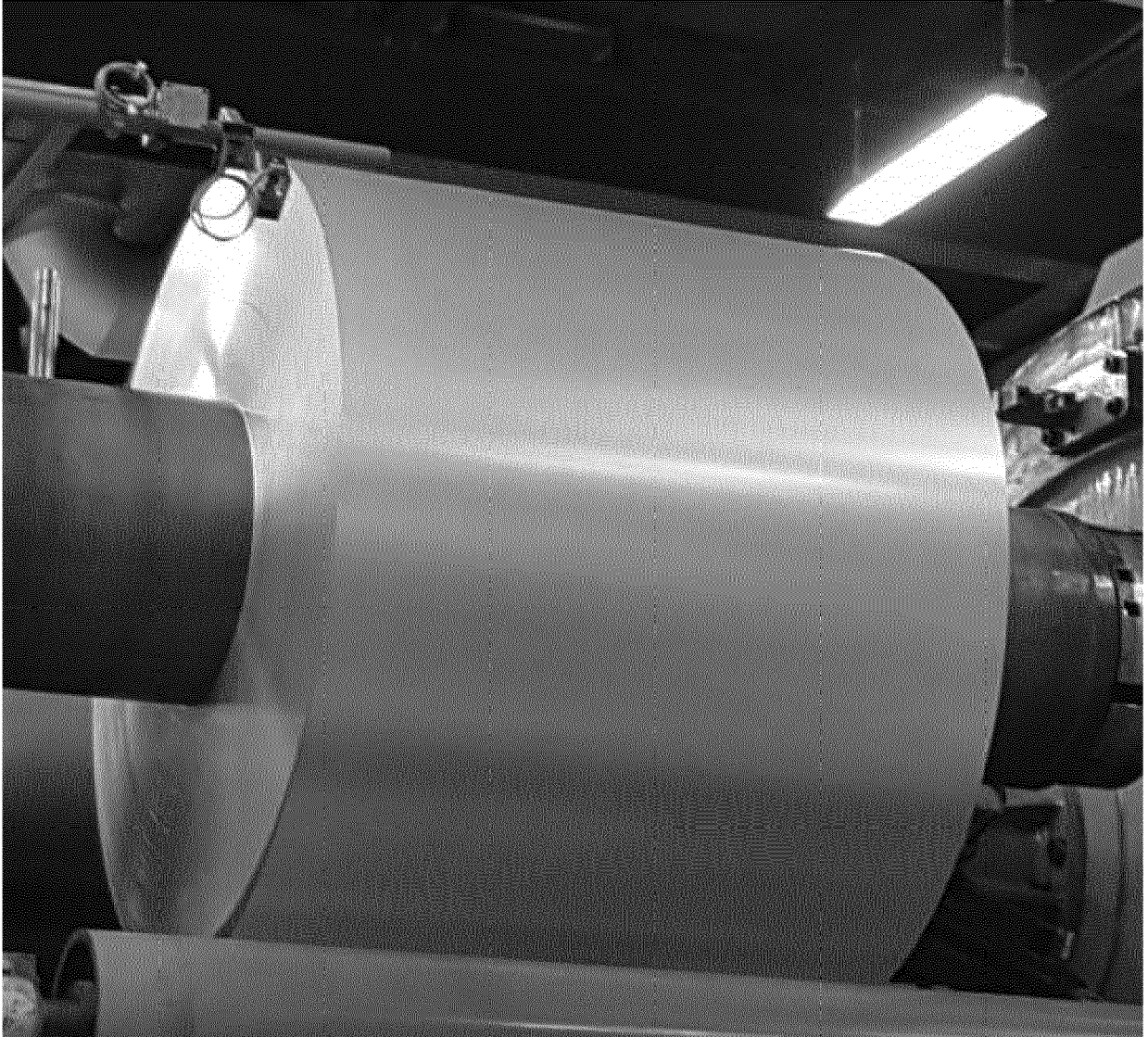


Fig. 3

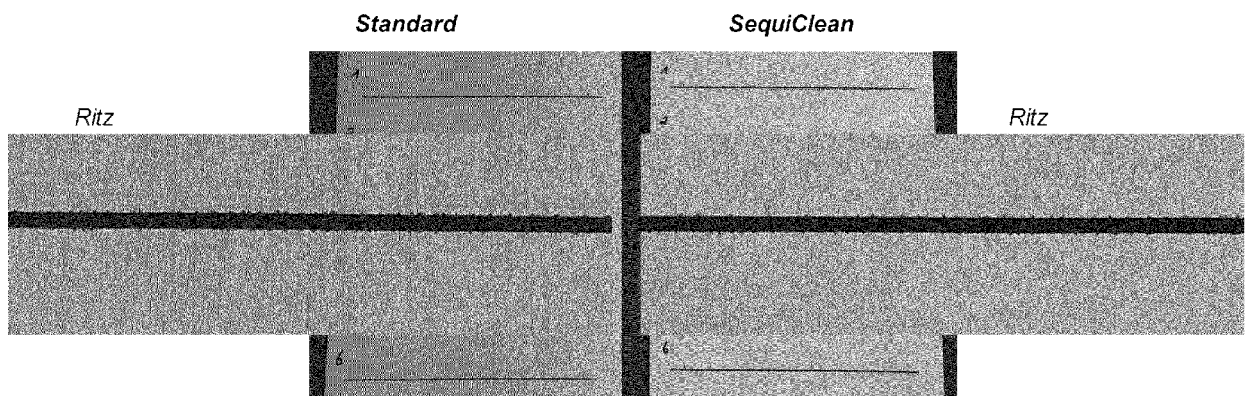
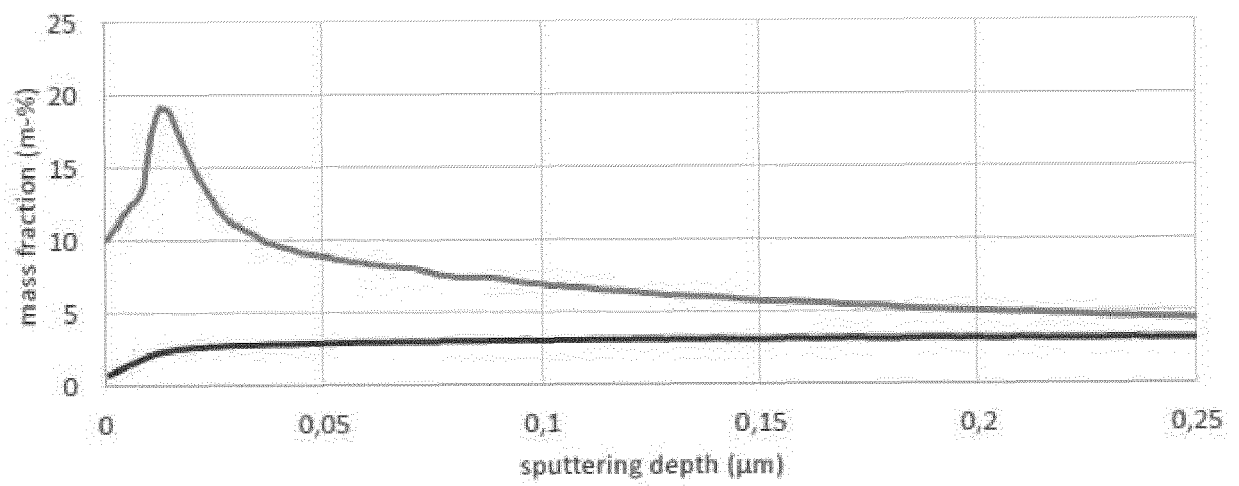


Fig. 4





## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung  
EP 17 20 6709

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2014/023283 A1 (PREMIUM AEROTEC GMBH [DE]) 13. Februar 2014 (2014-02-13)	1,9	INV.
Y	* Seite 17, Absatz 5 - Seite 19, Absatz 1; Ansprüche 1-13; Abbildungen 6,7 *	2-4, 10-12	C25D11/16
A		5-8	C23C22/78
	-----		C23G1/12
X	DE 10 2005 050556 B3 (MACK GMBH [DE]) 22. März 2007 (2007-03-22)	1,5-9	C23G1/22
A	* Absätze [0043], [0063] - [0067]; Ansprüche 1-12 *	2-4, 10-12	
	-----		
Y	EP 2 623 639 A1 (HYDRO ALUMINIUM DEUTSCHLAND [DE]) 7. August 2013 (2013-08-07)	2-4, 10-12	
A	* Ansprüche 1-14 *	1,5-9	
	-----		
A	EP 0 230 903 A2 (PARKER CHEMICAL CO [US]) 5. August 1987 (1987-08-05)	1,9	
	* Ansprüche 1-10 *		
	-----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C C23G C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>München</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>30. Mai 2018</b>	Prüfer <b>Ruiz Martinez, Maria</b>
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 : mündliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 17 20 6709

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-05-2018

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2014023283 A1	13-02-2014	CA 2881422 A1	13-02-2014
		CN 104685103 A	03-06-2015
		DE 102012015579 A1	13-02-2014
		EP 2882887 A1	17-06-2015
		US 2015211129 A1	30-07-2015
		WO 2014023283 A1	13-02-2014
-----			
DE 102005050556 B3	22-03-2007	AT 488620 T	15-12-2010
		DE 102005050556 B3	22-03-2007
		EP 1775354 A1	18-04-2007
-----			
EP 2623639 A1	07-08-2013	AU 2013214417 A1	21-08-2014
		CN 104145050 A	12-11-2014
		EP 2623639 A1	07-08-2013
		EP 2809832 A1	10-12-2014
		NZ 627965 A	30-09-2016
		RU 2014135540 A	20-03-2016
		SG 11201404559Y A	30-10-2014
		UA 115233 C2	10-10-2017
		US 2014341678 A1	20-11-2014
		WO 2013113598 A1	08-08-2013
-----			
EP 0230903 A2	05-08-1987	DE 3700842 A1	23-07-1987
		DE 3778715 D1	11-06-1992
		EP 0230903 A2	05-08-1987
		JP 2719612 B2	25-02-1998
		JP S62182291 A	10-08-1987
-----			

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82



**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- WO 2013113598 A1 [0004] [0036] [0041]