



(19)

REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 412 557 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 816/2001
(22) Anmeldetag: 23.05.2001
(42) Beginn der Patentdauer: 15.09.2004
(45) Ausgabetag: 25.04.2005

(51) Int. Cl.⁷: **C25D 13/20**

(30) Priorität:
24.05.2000 DE 10025643 beansprucht.
24.05.2000 DE (U) 20009282 beansprucht.
(56) Entgegenhaltungen:
EP 303035A JP 62-054098A
JP 50-070238A JP 02-232394A
JP 73-043099

(73) Patentinhaber:
OZF OBERFLÄCHENBESCHICHTUNGS-
ZENTRUM GMBH + CO.
D-09669 FRANKENBERG (DE).

(54) VERFAHREN ZUM BESCHICHTEN VON ALUMINIUM- UND MAGNESIUM-DRUCKGUSSKÖRPERN

AT 412 557 B

(57) Die Erfindung betrifft Verfahren zum Beschichten von Aluminium- und Magnesium-Druckgusskörper mit einer eingebrannten kataphoretischen Tauchlackierungsschicht.

Das Entfernen von Rückständen, die verfahrensbedingt auf der Oberfläche oder in grenznahen Oberflächenzonen vorhanden sind, erfolgt über ein elektrolytisches Entfetten mit nachfolgendem Dekapieren. Nachfolgend wird auf der Oberfläche eine Konversionsschicht ausgebildet. Darauf wird eine kataphoretische Tauchlackierungsschicht aufgebracht und eingebrannt.

Die mit dem Verfahren beschichteten Magnesium-Druckgusskörper zeigen keinerlei Ausgasungen und damit auch keine Porenbildung in den einzelnen Beschichtungsschritten.

Darüberhinaus wird eine durchgängig ausgezeichnete Lackhaftung gewährleistet.

Verfahren zum Beschichten von Aluminium- und Magnesium-Druckgusskörpern mit einer ein-
gebrannten kataphoretischen Tauchlackierungsschicht.

Die Erfindung betrifft Verfahren zum Beschichten von Aluminium- und Magnesium-
Druckgusskörpern mit einer eingebrannten kataphoretischen Tauchlackierungsschicht.

5 Verfahren zum Beschichten von Druckgussteilen in Form des Aufbringens einer Korrosions-
schutzschicht durch ein kataphoretisches Tauchlackieren mit nachfolgendem Einbrennen sind
bekannt.

10 In der DE OS 195 00 362 A1 (Verfahren zum Reinigen von Metallgegenständen, insbesondere
von Karosserien vor dem Lackieren, und gleichzeitigen Aufbringen einer Primerschicht bzw. einer
ersten Korrosionsschutzschicht darauf) werden zur Vereinfachung des Verfahrens und der ent-
sprechenden Anlagen die ungereinigten Metallgegenstände lediglich mit einem handelsüblichen,
Metallsilikate in wässriger Lösung enthaltende Reiniger beduscht oder in einen solchen unterge-
15 taucht. Dieses Verfahren ist für Stahlbleche vorgesehen. In der DE OS 197 16 234 A1 (Verfahren
zur Herstellung von mehrschichtig lackierten Automobilteilen und Automobilkarosserien) werden
mehrere Überzugsschichten aufgebracht. Die zweite Überzugsschicht wird durch elektrophoreti-
sche Abscheidung aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel erzeugt. Darüber
werden weitere Überzugsschichten aufgebracht. Auf das Verfahren des Reinigens wird nicht näher
eingegangen. Damit sind hier die gleichen Nachteile zu erwarten. Damit kann aber nicht garantiert
20 werden, dass insbesondere die Verunreinigungen in den Poren entfernt werden. Diese Verunreini-
gungen basieren auf den beim Gießen notwendigen Formtrennmitteln. Nach der kataphoretischen
Tauchlackierung mit dem anschließenden Einbrennen kann es zu Blasenbildungen kommen, die
während des Einbrennens aufplatzen und die Schutzschicht partiell zerstören.

25 Durch die EP 303 035 A1 (Kaltband mit elektrolytisch aufgebrachtener Nickelbeschichtung hoher
Diffusionstiefe und Verfahren zur Herstellung des Kaltbandes) ist ein Kaltband, dessen Grundmate-
rial ein Stahlband ist, mit einer Nickelschicht (Stärke von 1 µm bis 8 µm) und einer elektrolytisch
aufgebrachten Cobaltschicht (Stärke 0,01 µm bis 1,0 µm) bekannt, wobei nach dem Aufbringen
dieser Schichten eine thermische Glühbehandlung bei einer Temperatur zwischen 580 °C und
710 °C in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird. Die JP 73-043099 A beinhaltet ein Ver-
fahren zur Beschichtung eines Stahlbandes mit einer Kupferschicht, einer Chromschicht und
30 abschließend einer galvanischen Zinkschicht. Das Stahlblech besitzt dabei beispielsweise eine
Dicke von 0,3 mm. Die Schichtfolge aus Kupfer und Chrom dient der Steigerung der Haftfestigkeit
der abschließenden Zinkschicht. Das Abscheiden der Kupfer- und der Chromschichten erfolgt
elektrolytisch als Zwischenschichten. Die JP 02-232394 A beinhaltet ein galvanisches oder che-
mischreduktives Aufbringen eines organischen Filmes auf Kupfer, Kupfer-Basislegierungen oder
35 andere Materialien zur Verbesserung der Korrosionseigenschaften.

Die JP 62-054 098 A beschreibt eine elektrochemische Abscheidung einer harzähnlichen
Schicht auf Aluminium oder einer Aluminium-Legierung. Nach einem Waschen wird eine Oberflä-
chenbehandlung des Aluminiums oder der Aluminium-Legierung durchgeführt, um eine Rauhtiefe
von 0,5 µm zu erhalten. Darauf werden nacheinander zwei Schichten abgeschieden. Eine erste
40 harzähnliche Schicht ist eingefärbt und bildet die optische Ansicht. Eine zweite harzähnliche
Schicht ist transparent, ist eine Schutzschicht und gewährleistet die farbige Ansicht. Bei diesem
Verfahren handelt es sich um eine reine Schichtabscheidung.

Bei der JP 50-070238 A wird über eine oxidische Zwischenschicht eine acrylische Emulsion mit
einer Dicke von 7 µm aufgebracht, die nachfolgend thermisch bei 170 °C behandelt wird. Nach
45 dem Entfetten wird in 15 %-iger Schwefelsäure anodisch oxidiert. Die Oxidschicht enthält 0,5 % bis
5 % Eisen und besitzt eine Dicke von 9 µm. Es handelt sich um eine andere Oxidschicht.

Der im Patentanspruch 1 angegebenen Erfindung liegt das Problem zugrunde, trotz porigem
Gusses porenfreie eingebrannte kataphoretische Tauchlackierungsschichten auf Aluminium- und
Magnesium-Druckgusskörpern zu erhalten.

50 Dieses Problem wird mit den im Patentanspruch 1 aufgeführten Merkmalen gelöst.

Der Einsatz von gewichtssparenden Werkstoffen insbesondere im Automobilbau und dabei im
Speziellen die Anwendung für PKW-Außenhautteilen in Form von z.B. Türen, Heckklappen usw.
nimmt ständig zu. Die Fertigung dieser dünnwandigen Körper in höchster Oberflächenqualität setzt
neue Anforderungen an die bereits hochproduktiven gießtechnischen Fertigungsverfahren, um
55 hohe Stückzahlen mit engen Wanddickentoleranzen und komplizierten Körpergeometrien herstel-

len zu können. Das verlangt wiederum den Einsatz von Formtrennstoffen, um ein problemloses Entnehmen der Teile aus der Druckgießform zu ermöglichen. Die meist als Emulsion zum Einsatz gebrachten Trennhilfsmittel zersetzen sich weitestgehend während des Druckgießprozesses infolge hoher thermischer Beeinflussung in neue Verbindungen und werden so auch in Gussporen eingelagert.

Die überwiegend derzeit zum Einsatz gebrachten Trennstoffe und damit auch ihre Oberflächenrückstände, die im Wesentlichen auf dem dünnwandigen porösen Guss basieren, führen bei deren nicht vollständiger Entfernung von der Körperoberfläche oder aus grenznahen Oberflächennennungen zu erheblichen Problemen im Rahmen der nasschemischen Vorbehandlung und des zu betrachtenden elektrophoretischen Lackierprozesses, der für korrosiv hoch beanspruchte Anbauteile der Automobilindustrie als erste Beschichtung in Form der Grundierung nicht verzichtbar ist. Hierbei sind besonders Silizium-organische-Verbindungen, z.B. Polysiloxane, und wässrige Polymerlösungen, z.B. Polyethylene, sowie deren Rückstände, z.B. Kohlenstoff, kritisch.

So kann es trotz einer üblichen mehrstufigen Vorbehandlung zur Kontermierung von Elektrotauchbädern kommen, das zu Mängeln der Grundierungsqualität aber auch der darauf aufbauenden Beschichtungen führt. Im Besonderen liegen die negativen Erscheinungsbilder im Ausgasen von Gussporen und der damit verbundenen Kraterbildung im Lackaufbau, Lackeinfallstellen sowie einer partiellen verminderten Lackhaftung, die sich teilweise nach der kataphoretischen Tauchlackierung jedoch spätestens nach der Pulverbeschichtung, oder einer vergleichbaren Schicht bei verändertem Schichtaufbau, zeigt. Entscheidend sind hierbei die durch den Guss entstandenen Poren, in denen Reste von im Gießprozess einzusetzenden Formtrennstoffen enthalten sein können. Das Entfernen dieser Materialien in Form eines Abreinigens ist Grundlage einer porenfreien kataphoretischen Tauchlackierungsschicht. In dieser ersten Reinigung erfolgt neben dem Entfetten zum Entfernen von Ölen, Fetten und Fingerabdrücken auch das Abreinigen der Reste der Formtrennstoffe. Das elektrolytische Reinigen der Oberfläche basiert dabei auf durch elektrochemische Reaktionen in der Reinigungslösung hervorgerufenen Gasblasen, die mechanisch auf die Verunreinigungen auch in den Poren wirken. Durch diese Gasblasen werden diese Verunreinigungen quasi herausgesprengt. Diese Gasbildung tritt bekannterweise an Körpern in bestimmten elektrolytischen Bädern, meist galvanische Beschichtungsbäder, auf und ist in diesen Bädern meist unerwünscht.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Patentansprüchen 2 bis 5 angegeben.

Vorteilhafte Zusammensetzungen der Bäder sind nach den Weiterbildungen der Patentansprüche 2 bis 4 für

- das elektrolytische Entfettungsbad entweder ein alkalischer, wässriger Reiniger oder saurer, fluoridhaltiger, wässriger Reiniger mit einer Konzentration von 0,5 bis einschließlich 10%,
- das Dekapierbad eine fluorid- und tensidfreie 1 bis 10%ige wässrige Schwefelsäurelösung und
- das Ausbilden der Konversionsschicht eine chromhaltige oder chromfreie Konversionslösung.

Das elektrolytische Entfetten erfolgt vorteilhafterweise nach der Weiterbildung des Patentanspruchs 2 bei einer Stromdichte größer 0 bis kleiner/gleich 12 A/dm^2 .

Ultraschallwellen in den Spülbädern nach der Weiterbildung des Patentanspruchs 5 unterstützen die Reinigung der Oberflächen der Aluminium- oder Magnesium-Druckgusskörper. Neben einer intensiven Spülung der gesamten Oberfläche einschließlich der Poren des Aluminium- oder Magnesium-Druckgusskörpers wird auch der notwendige Zeitaufwand verringert. Das basiert auf den hohen Beschleunigungen und damit den großen Kräften, die im Schallfeld auch bei relativ geringer Leistung auftreten, da diese proportional dem Quadrat der Kreisfrequenz sind.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird im folgenden näher beschrieben.

In diesem Ausführungsbeispiel wird ein Verfahren zum Beschichten von Magnesium-Druckgusskörpern durch Reinigen, Chromatieren und kataphoretisches Tauchlackieren, ein derartiger Magnesium-Druckgusskörper und eine Verwendung eines Reinigers und einer Dekapierlösung zum Entfetten und zum Reinigen und einer Chromatierlösung und einer kataphoretischen Tauchlackierung mit anschließendem Einbrennen zur Erzeugung einer Schutzschicht auf der Oberfläche von Magnesium-Druckgusskörpern näher erläutert. Die Magnesium-Druckgusskörper sind dabei jeweils in diesem Ausführungsbeispiel insbesondere dünnwandige Bauteile mit einer Dicke kleiner/gleich 5 mm.

Das erste Reinigungsbad für den Magnesium-Druckgusskörper ist ein alkalischer, wässriger Reiniger mit einer Konzentration von 0,5 bis einschließlich 10 %. Das Reinigungsbad ist ein elektrolytisches Bad, wobei die Stromdichte bei anodischer, katodischer oder anodisch/katodisch wechselnder Arbeitsweise größer 0 bis kleiner/gleich 12 A/dm^2 ist. Bei der letztgenannten Verfahrensweise befindet sich zwischen Magnesium-Druckgusskörper und Spannungsquelle und zwischen Elektrode und Spannungsquelle jeweils ein steuerbarer Schalter, so dass ein Potentialwechsel möglich wird. Der Magnesium-Druckgusskörper befindet sich drei bis sechs Minuten lang in diesem Reinigungsbad. Die Temperatur des Bades beträgt 60 bis 75°C .

Dieser Reinigungsstufe folgt ein Spülbad mit Trinkwasser.

Danach erfolgt eine Dekapierung in einem Bad mit einer fluorid- und tensidfreien 3 %igen wässrigen Schwefelsäurelösung unter Raumtemperatur mit einer Behandlungszeit von 15 bis 30 Sekunden.

Dieser Dekapierung folgen Spülbäder mit Trinkwasser.

Über ein Chromatierungsbad mit $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder H_2CrO_4 wird eine Konversionsschicht ausgebildet.

Nach einer Spülung in einem Bad mit vollentsalztem Wasser erfolgt nass-in-nass oder nach einer Trocknung die kataphoretische Tauchlackierung. Während der an der Körperoberfläche stattfindenden Elektrolyse werden aufgrund der vorherigen Reinigungsstufen in den entsprechenden Reinigungsbädern keine Verunreinigungen mehr aus der Oberfläche herausgelöst. Derartige Verunreinigungen rühren von den Trennmitteln her. Dieses Verhalten zeigt sich auch beim anschließenden Einbrennen der kataphoretischen Tauchlackierungsschicht mit einer Temperatur von 160°C bis 210°C .

Die mit dem Verfahren beschichteten Magnesium-Druckgusskörper zeigen keinerlei Ausgasungen und damit auch keine Porenbildung in den einzelnen Beschichtungsschritten.

Darüberhinaus wird eine durchgängig ausgezeichnete Lackhaftung gewährleistet.

In weiteren Ausführungsformen sind die Spülbäder mit wenigstens einer ultraschallaussendenden Einrichtungen versehen, so dass die Ultraschallwellen auf die Oberfläche des Magnesium-Druckgusskörpers treffen.

Anstelle des Magnesium-Druckgusskörpers wird in einer weiteren Ausführungsform ein Aluminium-Druckgusskörper unter Verwendung des Verfahrens des Ausführungsbeispiels mit einer kataphoretischen Tauchlackierungsschicht versehen.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum Beschichten von Aluminium- und Magnesium-Druckgusskörpern mit einer kataphoretischen Tauchlackierungsschicht, insbesondere von dünnwandigen Bauteilen als Körper, mit folgenden Schritten:
 - Entfetten und Abreinigen von im Wesentlichen auf dem dünnwandigen porösen Guss basierenden Resten von Trennstoffen und deren Oberflächenrückstände durch elektrolytisches Reinigen der vor dem Reinigen ein oder kein Potential aufweisenden Aluminium- und Magnesium-Druckgusskörper in einem alkalischen wässrigen Reiniger oder einem sauren fluoridhaltigen wässrigen Reiniger, wobei die Aluminium- und Magnesium-Druckgusskörper die Anode oder die Katode sind oder während des Reinigens wenigstens ein Polaritätswechsel stattfindet,
 - Spülen mit Wasser
 - Dekapieren der Aluminium- und Magnesium-Druckgusskörper in einer schwefelsäurehaltigen wässrigen Lösung,
 - Spülen mit Wasser
 - Bilden einer Konversionsschicht auf der Oberfläche in einer Konversionslösung,
 - Spülen mit Wasser
 - kataphoretisches Tauchlackieren und
 - Einbrennen des kataphoretisch aufgetragenen Lackes.
2. Verfahren nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,**

dass der Aluminium- oder Magnesium-Druckgusskörper elektrolytisch mit einer Stromdichte größer 0 bis kleiner/gleich 12 A/dm^2 in einer Konzentration von 0,5 bis einschließlich 10% entfettet und gereinigt wird.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1,

5

dadurch gekennzeichnet,

dass der Aluminium- oder Magnesium-Druckgusskörper in einer fluorid- und tensidfreien 1 bis 10%igen wässrigen Schwefelsäurelösung dekapiert wird.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1,

10

dadurch gekennzeichnet,

dass der Aluminium- oder Magnesium-Druckgusskörper in einer chromhaltigen oder chromfreien Konversionslösung behandelt wird.

5. Verfahren nach Patentanspruch 1,

15

dadurch gekennzeichnet,

dass wenigstens bei einer Spülung die Oberfläche des Aluminium- oder Magnesium-Druckgusskörpers weitestgehend mit Ultraschallwellen beaufschlagt wird.

KEINE ZEICHNUNG

20

25

30

35

40

45

50

55