



SCHWEIZERISCHE Eidgenossenschaft
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH** **702 143 A1**

(51) Int. Cl.: **C23C 22/57** (2006.01)

Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 01681/09	(71) Anmelder: André Egli, Gibraltarstrasse 31 6003 Luzern (CH)
(22) Anmeldedatum: 02.11.2009	
(43) Anmeldung veröffentlicht: 13.05.2011	(72) Erfinder: André Egli, 6003 Luzern (CH)

(54) **Methode zur Beschichtung von Magnesium, Magnesium-Legierungen und weiteren Metallen mit Oberflächen-Oxiden.**

(57) Die vorliegende Erfindung gibt ein Verfahren für die Vorbehandlung von aus Magnesium oder einer Magnesiumlegierung bestehenden Bauteilen, mittels einer Vorbehandlungslösung, wieder. Die Vorbehandlungslösung enthält phosphorige Säure und/oder deren Salze. Um die Leistungsfähigkeit der Lösung zu verbessern, kann die Lösung zusätzlich Hilfsliganden und Netzmittel enthalten. Das Eintauchen des auf Magnesium basierenden Bauteils in die Vorbehandlung verursacht eine anhaltend hochaktive Magnesiumoberfläche, die dadurch frei von störenden, festsitzenden Oxiden und anderen Verunreinigungen bleibt und somit zugänglich für nachfolgende Beschichtungen ist.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

1. Fachgebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung bezieht sich im Allgemeinen auf Beschichtungen von Metallen und Metall-Legierungen. Im Speziellen bezieht sich die Erfindung auf die Vorbehandlung solcher Metalle und Metall-Legierungen.

2. Hintergrund

[0002] Aufgrund ihrer ausgeprägten Eigenschaft Oberflächenoxide zu bilden, ist die zuverlässige, metallische Beschichtung von Leichtmetallen häufig unmöglich. Dies bezieht sich vor allem aber nicht ausschliesslich auf Magnesium und seine Legierungen. Aus diesem Grund wird Magnesium und dessen Legierungen in erster Linie passiviert, um eine fortschreitende Oxidation zu verhindern. Dies wird in der Praxis durch eine Vielzahl von Verfahren erreicht, wobei in den letzten zwanzig Jahren grosse Fortschritte in der Güte der gefertigten passiven Oberfläche erzielt wurden. Diese Fortschritte beruhen in erster Linie auf veränderte physikalische Parameter mit denen die Bildung der Passivschichten unterstützt wird. Chemisch betrachtet, sind Magnesium-Passivschichten gemischte Magnesiumoxide, bzw. -hydroxide, deren Löslichkeit durch Beimengung von Oxo-Anionen oder auch Fluoriden ins Kristallgitter stark reduziert wurde und die dadurch bedeutend besser gegen fortschreitende Oxidation geschützt sind. Häufig verwendete Oxo-Anionen sind einerseits Phosphate, Borate und Silikate und andererseits frühe und teilweise oxidierende Übergangsmetalloxide, wie Chromate und Permanganate, die unter Reduktion schwer lösliche Chromoxid, bzw. Braunstein-Derivate bilden. Die erste Generation solcher Passivierungen waren reine Konversionsschichten. Hierbei werden in einer Austauschreaktion die oberflächlichen Magnesiumoxid-Verbindungen teilweise oder vollständig in die korrespondierenden und schwerer löslichen Phosphat-, Chromat-, etc. Verbindungen umgewandelt. Naturgemäss sind solche Schichten dünn und verleihen einen vergleichsweise schwachen Korrosionsschutz. Dickere Schichten und dadurch ein verbesserter Schutz werden durch das Anlegen einer Stromquelle erzielt. Dow 17 und HAE sind entsprechende Verfahren, die weite Verbreitung fanden. Die gesteigerten Ansprüche, sowie das Verbot von hexavalentem Chrom in zahlreichen Anwendungsgebieten führten zur Entwicklung von stark verbesserten und Chrom-freien Anodisier-Verfahren, wobei bei diesen eher vom Anlegen einer Spannungsquelle, denn einer Stromquelle gesprochen werden sollte, da mehrere hundert Volt benötigt werden, um den Prozess der so genannten Plasma elektrolytischen Oxidation' einzuleiten. Bei diesem Verfahren werden durch die hohe Spannung lokal so hohe Temperaturen erreicht, dass ein Plasma gebildet wird, welches unter anderem zu einer Art Verschmelzung der obersten Schichten und in der Folge zu einer keramischen Schicht führt. Diese Keramik zeichnet sich im Vergleich zu herkömmlichen Anodisierverfahren durch eine ausserordentliche Härte, Abriebbeständigkeit und eine durch die vergleichsweise geringe Porosität stark verbesserte Korrosionsbeständigkeit aus. Kommerziell verfügbare Verfahren sind zum Beispiel Keronite, Anomag, Magoxid und Tangerite, die sich in der chemischen Zusammensetzung der Elektrolyte und der angelegten Spannung unterscheiden. Unabhängig vom gewählten Anodisier-Verfahren wird die Passivierungsschicht meist mit einer Lackschicht überzogen, welche nebst der Erzeugung eines dekorativen Erscheinungsbilds einer nochmaligen Verbesserung des Korrosionsschutzes dient.

[0003] Nebst all den Vorzügen moderner Anodisier-Verfahren zum Schutz von Magnesium und seinen Legierungen darf aber nicht vergessen werden, dass metallische Beschichtungen nicht auf die Passivschichten aufgetragen werden können, womit ein breites Spektrum an möglichen Anwendungen für diesen Werkstoff ausser Betracht fällt. Tatsächlich kann Magnesium auch galvanisch veredelt werden, was aber nur in beschränktem Masse auch erfolgt. Die geringe, auf wenige Spezialanbieter verteilte Verbreitung der galvanischen Beschichtung von Magnesium liegt in den aufwendigen und zeitintensiven Verfahren begründet, die dem Stand der Technik entsprechend, verfügbar sind. Vorbehandlungen beruhen auf komplexen Abfolgen von Reinigungs- und Passivierungsschritten, um eine saubere und gleichmässige Oberfläche zu erzielen. Die Passivschicht, die häufig noch einer teilweise chromatierten Schicht entspricht, muss dann wiederum sorgfältig entfernt werden, ohne dass dabei eine starke Oxidbildung erfolgt.

[0004] Eine typische Sequenz einer solchen Vorbehandlung beginnt mit der Entfettung des Werkstoffs, wobei sowohl wässrige, alkalische, als auch nicht-wässrige (meist alkoholische) Lösungen zum Einsatz kommen. Es ist naheliegend, dass bei alkalischen Medien oberflächliche Oxidbildung begünstigt wird, wobei der Werkstoff meist nicht angegriffen wird, da Magnesiumoxide und -hydroxide im Gegensatz zu ihrem Verhalten in neutralem und saurem Milieu, im alkalischen pH-Bereich weitgehend unlöslich sind. Nach der Entfettung wird der Werkstoff gebeizt, was traditionellerweise mit Chromsäure und wenig Salpetersäure durchgeführt wird. Um zu starkes Anätzen zu verhindern und um den Werkstoff vor weiterer Oxidation zu schützen, wird das Beizen in Gegenwart von Fluorid-Ionen durchgeführt, was oberflächlich zur Bildung von Magnesiumfluorid führt, welches im Gegensatz zu Magnesiumhydroxid auch im Sauren beständig ist.

[0005] Im nächsten Schritt wird der Werkstoff aktiviert, wobei beachtet werden muss, dass keine Rückstände auf der Oberfläche zurückbleiben. Dies wird zum Beispiel dadurch erreicht, dass nach der Phosphat-sauren Aktivierung mit Carbonat alkalisch nachgespült wird, wobei sich ein gemischtes Hydroxid-Carbonat bildet, welches sich in der darauf folgenden Zinkat-Beize leicht löst. Zurück bleibt eine dünne Immersionsschicht, die im Idealfall aus metallischem Zink besteht. Diese Schicht bildet nun das Substrat für galvanisch abgeschiedene Schichten, idealerweise aus leicht alkalischen Cyanid-Elektrolyten, also zum Beispiel cyanidisch Kupfer.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0006] Es konnte nun festgestellt werden, dass der vorgängig beschriebene Ablauf wesentlich verkürzt und dessen Zuverlässigkeit deutlich verbessert werden kann. Erreicht wird dies durch den Einsatz von phosphoriger Säure H_3PO_3 und deren Salzen, also von Phosphiten. Im Unterschied zu der sonst verwendeten Phosphorsäure, ist phosphorige Säure bezüglich des Magnesiums nicht nur koordinierend sondern zusätzlich auch reduzierend. Dadurch wird Magnesium mehrfach geschützt: die lokale Anbindung des Phosphits vermindert direkt die Oxidationsempfindlichkeit von Magnesium durch Veränderung des Reduktionspotentials. Des Weiteren wirkt Phosphit während es zu Phosphat oxidiert wird als Oxid/Hydroxid-Akzeptor, wodurch es einerseits kompetitiv zur Magnesiumoxid-Bildung wirkt und diese damit unterdrückt und andererseits puffernd auf den pH-Wert Einfluss nimmt. Was genau im Detail die darauf folgende festhaftende Metallisierung ermöglicht, ist kaum präzise zu ergründen. Es ist jedoch zu beobachten, dass die sich in einem Wasserstoff-haltigen Schaumteppich manifestierende Reduktionsreaktion auf der Magnesiumoberfläche auch nach dem Auftauchen des Werkstücks aus der Lösung wesentlich länger anhält, als dies bei einer Lösung der Fall ist, die in der gleichen Konzentration mit einer nicht reduktiven Säure angesäuert wurde. Zudem bildet sich auch nach Abspülen mit Leitungswasser unverzüglich wieder ein neuer Schaumteppich, was im Kontrolleexperiment nicht beobachtet wurde. Diese fortschreitende Reduktion verhindert offensichtlich die Bildung von feststehendem Magnesiumhydroxid, womit die Magnesiumoberfläche über einen Zeitraum von circa ein bis zwei Minuten hochaktiv und absolut frei von passivierenden Verbindungen bleibt, welche die Haftfestigkeit von nachfolgenden galvanisch aufgetragenen Schichten negativ beeinflussen.

[0007] Je nach pH-Bereich in welchem das Magnesiumsubstrat in eine Lösung von phosphoriger Säure getaucht wird, erfolgt die Reaktion mehr oder weniger heftig. Idealerweise wird der pH mit einem Alkali-Carbonat-Salz eingestellt, wobei beobachtet wurde, dass sich schwach saure bis neutrale Lösungen am Besten eignen. pH-Werte von 2-7 haben sich als geeignet erwiesen. Alkalihydroxide erfüllen an und für sich den gleichen Zweck wie Carbonate, sind aber etwas schwieriger zu handhaben, um den pH-Wert einzustellen. Aufgrund des pK-Werts von 6.2 von Kohlensäure, wirken Carbonate puffernd und aufgrund des Zerfalls der Kohlensäure zu Kohlendioxid und Wasser verschwindet überschüssiges Carbonat. Spuren von noch vorhandenem Carbonat beeinträchtigen die Haftfestigkeit nicht, im Gegensatz zu anderen basischen Oxo-Anionen, wie zum Beispiel Sulfat. Auch andere nicht auf Sauerstoff basierende Laugen verschlechtern die Haftfestigkeit dramatisch. Die Gründe hierfür liegen im Dunkeln.

[0008] Die Einsatzkonzentration der phosphorigen Säure liegt im gesamten Löslichkeitsbereich der Säure, wobei sich Konzentrationen zwischen 1 und 100 g/L und im Speziellen zwischen 5 und 25 g/L als geeignet erwiesen haben. Als Lösungsmittel eignet sich sowohl destilliertes Wasser, als auch Leitungswasser. Weiter eignen sich protische Lösungsmittel, ohne andere auszuschliessen also zum Beispiel Alkohole wie Methanol und Ethanol, sowie sogenannte «ionic liquids». Der Temperaturbereich liegt zwischen 10 und 60°C, wobei sich gezeigt hat, dass Raumtemperatur für die Funktionalität des Verfahrens ausreichend ist. Es hat sich zudem gezeigt, dass Zugaben von Chelatbildnern, die mit Mg^{2+} lösliche Komplexe bilden, die Wirksamkeit der Phosphit-haltigen Lösung noch verstärken. Dies kann damit erklärt werden, dass durch die Magnesium-Komplexierung die Bildung von Magnesiumoxid noch weiter unterdrückt wird. Als besonders günstig hat sich hierbei 1,1'-Hydroxyethylendiphosphonsäure (HEDP) erwiesen, was aber nicht ausschliessend für andere Komplexbildner gelten soll.

[0009] Das auf Magnesium basierende Bauteil wird kurz, also während einer Sekunde bis mehrere Minuten, typischerweise weniger als 10 Minuten, in eine Lösung enthaltend die oben beschriebenen Inhaltsstoffe getaucht. Soll die Reaktion der Lösung mit Magnesium sehr milde und kontrolliert sein, kann dies über den pH-Wert und der Konzentration der phosphorigen Säure gesteuert werden, wobei hohe pH-Werte und tiefe H_3PO_3 Konzentrationen die Reaktion drastisch verlangsamen. Dadurch kann die Behandlungsdauer entsprechend verlängert werden. Eine Verlangsamung der Reaktion kann auch durch Zugabe von Alkalifluorid- oder -bifluoridhaltigen Salzen, wie NaF und $NaHF_2$ erzielt werden. Die geeignete Einsatzmenge kann im Einzelfall in Versuchsanordnungen bestimmt werden: Zugaben von derartigen Salzen birgt bei Überdosierung die Gefahr einer schlechten Haftung in sich, für den Fall dass sich nicht haftende Magnesiumfluorid-Partikel bilden. Eine weitere Möglichkeit die Reaktion zu beeinflussen, ist die Zugabe von nicht-schäumenden Netzmitteln oder Detergenzien. Auch hier besteht jedoch die Gefahr, dass die Haftfestigkeit der nachträglich aufgetragenen Schicht beeinträchtigt wird. Mögliche Netzmittel und Detergenzien sind ohne andere auszuschliessen Polyethoxylate, Polypropoxylate, ethoxylierte und/oder propoxylierte aliphatische Alkohole wie Isopropanol, Butanol, Decanol und Tridecanol, sowie aromatische Alkohole wie Phenol oder beta-Naphtol, ethoxylierte und/oder propoxylierte aliphatische und aromatische Fettsäuren.

[0010] Nach Immersion wird das Bauteil mit Wasser gespült, wobei im Gegensatz zum Stand der Technik es keine Rolle spielt, ob destilliertes oder gepuffertes Wasser, wie Leitungswasser verwendet wird. Nach dem Spülschritt wird das Werkstück unverzüglich in eine handelsübliche Zinkat-Beize getaucht, gespült und anschliessend mit einem neutralen, mild sauren oder mild alkalischen Galvanisierprozess, wie zum Beispiel cyanidisches Kupfer, beschichtet. Danach kann der beschichtete Werkstoff fakultativ bei 150°C während ein bis zwei Stunden getempert werden, was im Allgemeinen die Haftfestigkeit verbessert.

[0011] Die Funktionalität des Verfahrens wird abschliessend mit einem qualitativen Hafttest geprüft. Dazu wird mit einem Teppichmesser ein feines, rautenförmiges Netzgitter in das beschichtete Bauteil eingeschnitten. Bei schlechter Haftung der Schicht lösen sich bereits zu diesem Zeitpunkt Metallflitter vom Bauteil ab. Über das Netzgitter wird dann ein Scotch Klebeband geklebt, welches durch Schaben mit dem Fingernagelrücken möglichst gut mit dem Bauteil verbunden wird. An

[0019] Nach der Zinkatbeize wurde das Bauteil mit cyanidischem Kupfer auf 10 Mikrometer Schichtdicke aufgebaut. Danach wurde auf das Bauteil eine 5 Mikrometer dicke chemisch Nickel-Phosphor-Schicht aus einem mittelposphorigen Bad aufgebaut. Das vollständige beschichtete Bauteil wurde während 90 Minuten bei 150°C getempert. Die nachfolgende Überprüfung der Haftung war einwandfrei.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines auf Magnesium oder einer Magnesiumlegierung basierenden Bauteils, oder eines wenigstens bereichsweise mit Magnesium oder mit einer auf einer Magnesiumlegierung basierenden ummantelten Bauteils mittels einer wässrigen Vorbehandlungslösung, welche wenigstens phosphorige Säure oder ein Salz der phosphorigen Säure enthält.
2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorbehandlungslösung phosphorige Säure in einer Konzentration von 0.5 g/L bis 200 g/L enthält, beziehungsweise infolge Zugabe eines Alkali-, Erdalkali-, Übergangsmetall-, oder eines Hauptgruppenmetall-Phosphit-Salzes eine Phosphit-Konzentration von 0.5 g/L bis 200 g/L enthält.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die phosphorige Säure in der Vorbehandlungslösung in einer Konzentration von 5 g/L bis 50 g/L vorliegt, beziehungsweise infolge Zugabe eines Alkali-, Erdalkali-, Übergangsmetall-, oder eines Hauptgruppenmetall-Phosphit-Salzes eine Phosphit-Konzentration von 5 g/L bis 50 g/L enthält.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die phosphorige Säure in der Vorbehandlungslösung in einer Konzentration von 10 g/L bis 25 g/L vorliegt, beziehungsweise infolge Zugabe eines Alkali-, Erdalkali-, Übergangsmetall-, oder eines Hauptgruppenmetall-Phosphit-Salzes eine Phosphit-Konzentration von 10 g/L bis 25 g/L enthält.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorbehandlungslösung eine wässrige Lösung im pH-Bereich zwischen 0 bis 14 ist und/oder in einem Temperaturbereich von 10 bis 70°C eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorbehandlungslösung eine wässrige Lösung im pH-Bereich zwischen 2 bis 6 ist und/oder in einem Temperaturbereich von 15 bis 40°C eingesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Vorbehandlungslösung der pH-Wert mit einem Alkali-, Erdalkali-, Übergangsmetall-, oder einem Hauptgruppenmetall-Carbonat eingestellt wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorbehandlungslösung ein protisches Lösungsmittel ist.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorbehandlungslösung ein «ionic liquid» Lösungsmittel ist.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorbehandlungslösung eine Chelat-Verbindung enthält.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorbehandlungslösung HEDP enthält.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorbehandlungslösung ein nicht-schäumendes Netzmittel oder Detergenz enthält.
13. Bauteil, erhältlich oder erhalten durch ein Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
14. Verwendung eines Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Vorbehandlung eines Bauteils auf einen galvanischen Beschichtungsvorgang.

CH 702 143 A1

		EP0922785 B1	03.01.2007
		EP1394288 A2	03.03.2004
		EP1394288 A3	21.04.2004
		EP1394288 B1	09.05.2007
		JP10183364 A	14.07.1998
		JP3392008 B2	31.03.2003
		USRE38285 E1	28.10.2003
		US6096140 A	01.08.2000
DE102008000600 A1	17.09.2009	DE102008000600 A1	17.09.2009
		WO2009112480 A1	17.09.2009
JP2008274388 A	13.11.2008	JP2008274388 A	13.11.2008