



(10) **DE 10 2016 002 852 A1** 2017.09.14

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2016 002 852.1**

(22) Anmeldetag: **10.03.2016**

(43) Offenlegungstag: **14.09.2017**

(51) Int Cl.: **C23C 22/07 (2006.01)**

(71) Anmelder:

AUDI AG, 85045 Ingolstadt, DE; Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 91054 Erlangen, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

| | | |
|-----------|------------------|-----------|
| DE | 10 72 055 | B |
| US | 8 486 491 | B2 |
| EP | 2 392 693 | A1 |

(72) Erfinder:

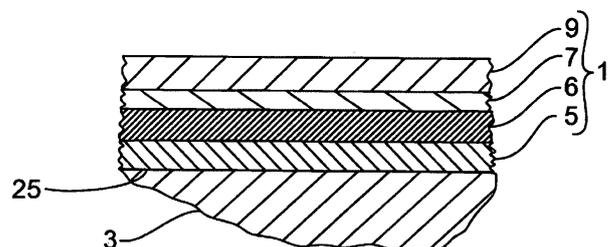
Virtanen, Sannakaisa, 91052 Erlangen, DE; Grabowski, Michael, 91126 Schwabach, DE; Wetzels, Tommy, Dr., 85055 Ingolstadt, DE; Korte, Michael, Dr., 85049 Ingolstadt, DE; Lodosa, Guillermo de Castro, 85049 Ingolstadt, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Passivierung einer Oberfläche eines Metallbauteils**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Passivierung einer Oberfläche (25) eines Metallbauteils (3), bei dem in einem Passivierungsschritt unter Verwendung einer wässrigen Passivierungslösung auf der Oberfläche (25) eine kalziumphosphathaltige Konversionsschicht (5) erzeugt wird, die Oxide und Hydroxide sowie Karbonate des Bauteil-Werkstoffes und der Passivierungslösung aufweist. Erfindungsgemäß weist die Passivierungslösung für die Bildung der Konversionsschicht (5) zumindest eine als Chelatkomplexbildner wirkende Substanz auf.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Passivierung einer Oberfläche eines Metallbauteils nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 1 sowie eine Passivierungslösung zur Bildung einer Konversionsschicht für die Oberfläche des Metallbauteils nach dem Patentanspruch 16.

[0002] Der Einsatz von Metallbauteilen, insbesondere von Leichtmetallbauteilen, ist branchenübergreifend gängige Praxis. Speziell im Fahrzeugbau können beispielhaft Fahrzeugkarosserien im Mischbau zum Beispiel aus Leichtmetall- und Stahlblechteilen gefertigt werden, um eine Gewichtsreduzierung zu erzielen. Beispielfähig können als Leichtmetall Aluminium- oder Magnesiumwerkstoffe oder Legierungen davon eingesetzt werden. Bei im Mischbau gefertigten Fahrzeugkarosserien besteht die Gefahr von Kontaktkorrosion zwischen den Leichtmetallbauteile (aus Magnesium oder Aluminium) und den Stahl-Bauteilen. Vor allem Lackunterwanderungen und Filiformkorrosion sind häufig auftretende Schadensbilder. Zum Schutz der Leichtmetallbauteile ist ein Beizen, eine Passivierung sowie die Applikation einer organischen Beschichtung gängige Praxis. Die kommerziellen Beschichtungen bieten jedoch nur zum Teil die notwendige Schutzwirkung gegen Eigenkorrosion, Filiformkorrosion und/oder Lackunterwanderung. Vor allem bei Kontakt von Stahl mit Magnesium ist der hohe Potentialunterschied als korrosionsfördernd zu betrachten.

[0003] Aus der DE 10 2014 005 444 A1 ist ein gattungsgemäßes Verfahren zur Passivierung einer Oberfläche eines Metallbauteils bekannt. In dem Verfahren wird in einem Passivierungsschritt unter Verwendung einer wässrigen Passivierungslösung auf der Oberfläche des Metallbauteils eine kalziumphosphathaltige Konversionsschicht erzeugt. Die Konversionsschicht weist Oxide und Hydroxide sowie Karbonate des Bauteil-Werkstoffes und der Passivierungslösung auf. Die so erfolgte Passivierung kann einer Prozesskette zum Lackieren von Fahrzeugkarosserien prozesstechnisch vorgelagert werden, wie sie aus der DE 196 30 289 C2 bekannt ist.

[0004] Bei dem oben skizzierten Schichtbildungsmechanismus wird eine Konversionsschicht erzeugt, die eine schollenförmige Schichtmorphologie mit Rissstrukturen aufweist. Dies führt zu einer Reduzierung der Schutzwirkung der Konversionsschicht. Zudem weist die aus der DE 10 2014 005 444 A1 bekannte Passivierungslösung einen äußerst komplex aufgebauten Beschichtungselektrolyten auf.

[0005] Aus der WO 2015/015524 A ist ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung einer Oberfläche eines Bauteils bekannt, dessen Werkstoff eine Magnesiumlegierung ist. Mit dem Verfahren kann eine Nickelbeschichtung mit gleichmäßiger Dicke erzeugt werden. Aus der DE 37 15 663 A1 ist eine Andosier-Lösung für eine anodische Oxidation von Magnesium oder Magnesium-Legierungen bekannt. Aus der JP 2009-228087 ist ein Verfahren zum Beschichten eines Leichtmetallbauteils aus einer Magnesium-Legierung bekannt.

[0006] Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Passivierung der Oberfläche eines Metallbauteils bereitzustellen, bei dem im Vergleich zum Stand der Technik eine einfache sowie verbesserte Passivierung ermöglicht ist.

[0007] Die Aufgabe ist durch die Merkmale des Patentanspruches 1 oder des Patentanspruches 16 gelöst. Bevorzugte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen offenbart.

[0008] Gemäß dem kennzeichnenden Teil des Patentanspruches 1 weist die Passivierungslösung für die Bildung der Konversionsschicht zumindest eine als Chelatkomplexbildner (das heißt Chelatligand) wirkende Substanz auf. Dadurch ergibt sich ein später beschriebener Schichtbildungsmechanismus, bei dem die gebildete Konversionsschicht im Vergleich zum Stand der Technik rissärmer ist.

[0009] Untersuchungen haben ergeben, dass eine Ursache für die Rissstruktur in der Konversionsschicht darin liegen kann, dass die Passivierungslösung eine Vielzahl unterschiedlicher organischer Substanzen enthält, die als Chelatkomplexbildner (das heißt Chelatliganden) funktionieren. Diese Vielzahl unterschiedlicher Chelatkomplexbildner-Substanzen können bei der Konversionsschicht-Bildung zueinander in Konkurrenz stehen, so dass der Schichtbildungsmechanismus beeinträchtigt wird, was zu der Rissstruktur in der Konversionsschicht führen kann.

[0010] Vor diesem Hintergrund ist es bevorzugt, wenn die Passivierungslösung (das heißt der Beschichtungselektrolyt) nicht mehr eine Vielzahl von Substanzen enthält, die beim Beschichtungsprozess als Chelatkomplexbildner funktionieren können. Vielmehr können diese Substanzen durch genau eine als Chelatkomplexbildner wirkende Substanz substituiert werden. Auf diese Weise erfolgt ein dirigiertes Schichtwachstum, bei dem der Schichtbildungsmechanismus von der einzig enthaltenen Chelatkomplexbildner-Substanz eingeleitet

wird. Der Schichtbildungsmechanismus wird daher nicht durch andere konkurrierende Substanzen beeinträchtigt, die ebenfalls als Chelatkomplexbildner wirken können. Die Konversionsschicht wird dadurch mit einer geschlossenen, rissarmen Schichtmorphologie ausgebildet, wodurch dessen Schutzwirkung verbessert ist. Im Wesentlichen dieselbe Wirkung wird erzielt, wenn die Vielzahl von Chelatkomplexbildner-Substanzen auf einige wenige Chelatkomplexbildner-Substanzen beschränkt ist, etwa auf zwei oder drei Chelatkomplexbildner-Substanzen.

[0011] Als Chelatkomplexbildner können beliebige geeignete Substanzen verwendet werden. Bevorzugt kann als Chelatkomplexbildner eine organische Substanz mit gegebenenfalls deprotonierten funktionellen Gruppen mit einem oder mehreren freien Elektronenpaaren verwendet werden, das heißt zum Beispiel OH-Endgruppen, COOH-Endgruppen, NH₂-Endgruppen oder dergleichen. Als organische Substanz kommt zum Beispiel eine organische Säure bzw. deren Salze, eine Aminosäure oder ein geeignetes Vitamin infrage. Exemplarisch kann die in der Passivierungslösung enthaltene organische Säure eine Weinsäure, eine Essigsäure oder L-Arginin sein. Die als Chelatkomplexbildner wirkende Substanz kann bevorzugt mit einer Konzentration im Bereich von 1–20 mmol/l in der Passivierungslösung enthalten sein. Mögliche weitere Gruppen von Chelatkomplexbildnern sind neben Carbonsäuren (organische Säuren) ebenso: Alkohole, Phenole, Naphthole, Enole, Thiole, Sulfonsäure, Phosphorsäureester, Phosphonsäure.

[0012] Die in der Passivierungslösung enthaltene Chelatkomplexbildner-Substanz (nachfolgend beispielhaft die Weinsäure) ermöglicht einen im Vergleich zum Stand der Technik einwandfreien Schichtbildungsmechanismus zur Bildung der Konversionsschicht: So wirkt in einem ersten Prozessschritt die Weinsäure als Chelatkomplexbildner, bei dem die in der Passivierungslösung koordinativ gebundenen Ca²⁺-Ionen im jeweiligen Weinsäure-Molekül komplexiert werden, und zwar unter Bildung eines Chelatkomplexes. Im Chelatkomplex sind die Ca²⁺-Ionen durch elektrostatische Anziehung an das Weinsäure-Molekül gebunden. Hintergrund ist, dass die freien Elektronenpaare bei den funktionellen C=O-Endgruppen der Weinsäure eine hohe Dichte negativer Ladungsträger erzeugen, die eine Wechselwirkung mit den positiv geladenen Ionen (Mg²⁺, Ca²⁺) eingehen. Der Chelatbildner (zum Beispiel Aminosäuren/Vitamine) kann somit Kationen binden. Wird anstelle der Weinsäure eine Aminosäure (zum Beispiel die Aminosäure L-Arginin) oder ein geeignetes Vitamin als Chelatkomplexbildner in der Passivierungslösung verwendet, sind die funktionellen Gruppen nicht C=O-Endgruppen, sondern NH₂/NH-Endgruppen oder COOH-Endgruppen oder dergleichen.

[0013] In einem zweiten Prozessschritt wird der Chelatkomplex über gegebenenfalls deprotonierte funktionelle Gruppen, das heißt zum Beispiel über OH-Endgruppen, an die metallische Bauteil-Oberfläche kurzzeitig physikalisch-reversibel adsorbiert. Die im Chelatkomplex gebundenen Ca²⁺-Ionen werden daher mit an die metallische Bauteil-Oberfläche transportiert. Dort kommt es zur Reaktion mit den in der Passivierungslösung gelösten Phosphaten und zur Bildung der kalziumphosphathaltigen Konversionsschicht. Anschließend erfolgt eine Desorption des Chelatkomplexbildners (das heißt des Chelatliganden) und der gleiche Prozess kann erneut stattfinden.

[0014] Mittels der erfindungsgemäßen Passivierungslösung kann im Vergleich zum obigen Stand der Technik eine weitere Reduktion der Kontaktkorrosionsströme mit Aluminium, Stahl, Zink, Kohlenstofffasern oder CFK erfolgen. Ferner ergibt sich ein zusätzlicher Anstieg des Durchtrittswiderstands. Je höher der Durchtrittswiderstand der Konversionsschicht, desto geringer sind die Korrosionsströme. Der Durchtrittswiderstand verhält sich daher umgekehrt proportional zu den Korrosionsströmen. Darüber hinaus wird im Vergleich zum obigen Stand der Technik das passive Verhalten der Konversionsschicht gesteigert, und zwar aufgrund des im Wesentlichen geschlossenen, rissarmen Schichtaufbaus der Konversionsschicht.

[0015] Das mit der passivierten Oberfläche ausgebildete Metallbauteil kann branchenübergreifend eingesetzt werden. Beispielhaft kann das Metallbauteil im medizinischen Bereich angewendet werden. Alternativ ist das Metallbauteil gegebenenfalls im Automobilbereich einsetzbar, und zwar sichtgeschützt innerhalb des Fahrzeugs oder als nach außen sichtbares Außenteil. Beispielhaft kann das Metallbauteil als ein fahrzeuginnen-seitiger Display-Rahmen, ein Aggregateteil, ein Fahrwerksteil oder ein Bestandteil einer Sitzrahmenstruktur realisiert sein.

[0016] Bei einem Bauteil-Werkstoff aus Aluminium ergibt sich mit der Passivierungslösung eine kompakte kalziumphosphat- und aluminiumhydroxid/oxidhaltige Beschichtung mit Aminosäuren. Die Schichtmorphologie ist dabei im Wesentlichen geschlossen, das heißt zumindest rissarm, ausgebildet. Alternativ dazu ergibt sich bei einem Bauteil-Werkstoff aus Magnesium eine kompakte kalziumphosphat- und magnesiumhydroxid/oxidhaltige Beschichtung, deren Schichtmorphologie ebenfalls im Wesentlichen geschlossen sowie rissarm ausgebildet ist.

[0017] Nachfolgend sind weitere optionale Merkmale der Erfindung beschrieben: So kann die Passivierungslösung bevorzugt als Aktivator zur Aktivierung der Oberfläche des Bauteils zumindest die folgenden Bestandteile aufweisen:

| | |
|------|--|
| NaCl | mit einer Konzentration zwischen 5500 und 7500, insbesondere 6400 mg/l; und/oder |
| KCl | mit einer Konzentration zwischen 300 und 500, insbesondere 400 mg/l. |

[0018] Sowohl NaCl als auch KCl wirken als Chlorid-Quelle und unterstützen eine Aktivierung der Schichtbildung, bei der vermehrt Werkstoff-Ionen aus der Oberfläche des Bauteils herausgelöst werden, die für die Schichtbildung notwendig sind. Zudem kann die Passivierungslösung $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mit einer Konzentration zwischen 100 und 400, insbesondere 200 mg/l enthalten.

[0019] Zur Unterstützung der Schichtbildung sind zudem Ca^{2+} - und/oder PO_4^{3-} -Ionen als Fragmente in der Konversionsschicht eingebaut. In diesem Fall kann bevorzugt die Passivierungsschicht Kalziumphosphate enthalten.

[0020] Darüber hinaus kann die Konversionsschicht karbonathaltige Bestandteile aufweisen. Zur Bereitstellung solcher karbonathaltigen Schichtbestandteile kann die Passivierungslösung NaHCO_3 enthalten. Die Karbonatbildung ist zudem abhängig von gegebenenfalls zugeführtem CO_2 .

[0021] Die Passivierungslösung kann in einer besonders bevorzugten Ausführungsvariante zumindest genau die folgenden Bestandteile in Kombination enthalten:

| | |
|---|--|
| NaCl | mit einer Konzentration zwischen 5000 und 8000, insbesondere 6400 mg/l; und/oder |
| KCl | mit einer Konzentration zwischen 300 und 500, insbesondere 400 mg/l, |
| NaH_2PO_4 | mit einer Konzentration zwischen 100 und 170, insbesondere 124 mg/l, und/oder |
| CaCl_2 | mit einer Konzentration zwischen 170 und 300, insbesondere 200 mg/l |
| NaHCO_3 | mit einer Konzentration zwischen 3500 und 4500, insbesondere 3700 mg/l |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | mit einer Konzentration zwischen 100 und 400, insbesondere 200 mg/l |
| Chelatkomplex | bildner mit insbesondere 1 bis 20 mmol/l |

[0022] Die erfindungsgemäße Passivierungsreaktion kann bei einem pH-Wert von etwa 7 erfolgen. In diesem Fall läuft die Beschichtungsreaktion nur langsam ab. Alternativ kann die Beschichtungsreaktion auch im sauren Bereich stattfinden. Die Beschichtungsreaktion kann durch Erhöhung der Temperatur, Reduzierung des pH-Wertes und/oder durch Polarisierung und/oder Erhöhung des Partialdruckes von CO_2 beschleunigt werden. Der Beschichtungsprozess kann bevorzugt mit Hilfe einer pH-Wert-Reduktion (pH von 1 bis 5) und mit Hilfe einer Temperaturerhöhung von normaler Raumtemperatur um 15° bis 80°C beschleunigt werden.

[0023] In einem speziellen Anwendungsfall kann das Metallbauteil ein Fahrzeugteil sein, das zunächst mit der erfindungsgemäßen Passivierungslösung unter Bildung der Konversionsschicht vorbehandelt wird. Die Konversionsschicht des Bauteils kann in einem folgenden Beschichtungsprozess mit zumindest einer weiteren Schicht überdeckt werden.

[0024] Beispielhaft kann der Beschichtungsprozess einen ersten Beschichtungsschritt aufweisen, bei dem eine KTL-Schicht, das heißt eine organische Schutzschicht, gebildet wird. Dies erfolgt in einem Tauchverfahren (das heißt KTL) unter angelegter Gleichspannung, wodurch die im Tauchbad gelösten Lackpartikel vom Bauteil angezogen werden und dort unter Bildung der KTL-Schicht haften bleiben. In einem weiteren Beschichtungsschritt wird dann eine Pulverbeschichtung aufgebracht. Dies erfolgt in einem Pulverbeschichtungsprozess unter angelegter Gleichspannung. Im Hinblick auf eine prozesssichere Beschichtung ist die bereits oben erwähnte geschlossene, rissarme Schichtmorphologie von besonderer Bedeutung. Diese gewährleistet einerseits eine hohe Schutzwirkung der Konversionsschicht. Andererseits wird im Tauchverfahren und im Pulverbeschichtungsprozess eine ausreichende elektrische Restleitfähigkeit durch die Konversionsschicht hindurch gewährleistet.

[0025] Im Anschluss an den Bauteil-Beschichtungsprozess kann in einem möglichen Anwendungsfall das Metallbauteil, zum Beispiel als ein sichtseitiges Außenteil, in einem Fügevorgang an die noch nicht lackierte Rohbaukarosserie gefügt werden. Die Rohkarosserie wird dann zusammen mit dem daran montierten Leichtmetallbauteil einem herkömmlichen Karosserie-Lackierprozess unterworfen. Das heißt es erfolgt eine Grundierung der Rohkarosserie im Tauchverfahren. Darauffolgend wird die mit der Grundierung versehene Rohkarosserie zu einer weiteren Beschichtungsstation geführt, in der ein KTL-Prozess erfolgt. Dem KTL-Prozess ist ein Durchlaufofen nachgeschaltet, in dem bei hoher Temperatur ein Einbrennen der KTL-Schicht erfolgt. Anschließend wird in einer weiteren Beschichtungsstation ein herkömmlicher automobiler Lackaufbau aufgebracht, der in einem nachfolgenden Trocknungsschritt ebenfalls unter hoher Temperatur eingebrannt wird.

[0026] Im obigen Karosserie-Lackierprozess ist das an der Rohkarosserie montierte Metallbauteil bereits mit einem Schichtaufbau vorbeschichtet, und zwar mit der Konversionsschicht, der KTL-Schicht und der Pulverbeschichtung. Das Metallbauteil ist somit elektrisch isoliert, so dass die im Rohkarosserie-Lackierprozess elektrisch applizierte KTL-Schicht nicht mehr haften bleiben, während sich der herkömmliche automobiler Lackaufbau ohne weiteres auf das bereits beschichtete Metallbauteil applizieren lässt.

[0027] Die vorstehend erläuterten und/oder in den Unteransprüchen wiedergegebenen vorteilhaften Aus- und/oder Weiterbildungen der Erfindung können – außer zum Beispiel in den Fällen eindeutiger Abhängigkeiten oder unvereinbarer Alternativen – einzeln oder aber auch in beliebiger Kombination zur Anwendung kommen.

[0028] Die Erfindung und ihre vorteilhaften Aus- und Weiterbildungen sowie deren Vorteile werden nachfolgend anhand von Zeichnungen näher erläutert.

[0029] Es zeigen:

[0030] Fig. 1a den Schichtaufbau eines fertig lackierten Metallbauteils,

[0031] Fig. 1b und Fig. 1c jeweils Ansichten, die den Schichtbildungsmechanismus zur Bildung einer Konversionsschicht veranschaulichen;

[0032] Fig. 2 bis Fig. 4 jeweils Ablaufpläne, die Beschichtungsprozesse zur Herstellung des in der Fig. 1 gezeigten Schichtaufbaus veranschaulichen; und

[0033] Fig. 5 bis Fig. 7 jeweils stark vergrößerte Teilschnittansichten, die den Beschichtungsprozess bis zum Auftragen der KTL-Schicht veranschaulichen.

[0034] In der Fig. 1a ist in einer stark vergrößerten Teilschnittansicht beispielhaft der Schichtaufbau **1** einer Lackbeschichtung auf der Oberfläche **25** eines Karosserie-Bauteils **3** gezeigt. Beispielhaft ist hier das Karosserie-Bauteil **3** aus Leichtmetall gefertigt, etwa aus Aluminium, Magnesium oder einer Legierung davon. Demzufolge weist der Schichtaufbau **1** unmittelbar an der Werkstück-Oberfläche **25** des Leichtmetallbauteils **3** eine Konversionsschicht **5** auf, die zur Passivierung sowie zum Korrosionsschutz dient. Die Konversionsschicht **5** ist von einer KTL-Schicht **6** überzogen. Auf dieser ist eine Pulverbeschichtung **7** gebildet, auf der ein herkömmlicher automobiler, mehrschichtiger Lackaufbau **9** (in der Fig. 1a aus Gründen der Übersichtlichkeit einschichtig dargestellt) aufgetragen ist. Wie aus der Fig. 1a weiter hervorgeht, weist die Konversionsschicht **5** eine im Wesentlichen geschlossene, rissarme Schichtmorphologie auf. Die Konversionsschicht **5** ist zudem so ausgebildet, dass in einem später beschriebenen KTL-Beschichtungsprozess für eine ausreichende Restleitfähigkeit zwischen einem KTL-Tauchbad und dem Leichtmetall-Werkstoff des Bauteils **3** bereitgestellt ist.

[0035] Die Fig. 1, wie auch die weiteren Fig. 2 bis Fig. 7, sind im Hinblick auf ein einfacheres Verständnis der Erfindung angefertigt. Von daher sind die Figuren lediglich grob vereinfachte Darstellungen, die keinen realitätsgetreuen Schichtaufbau **1** wiedergeben. So weist die Konversionsschicht **5** tatsächlich eine Schichtdicke auf, die im μm -Bereich liegt.

[0036] Nachfolgend wird anhand des in den Fig. 2 bis Fig. 4 gezeigten Ablaufplans ein in einer Lackieranlage durchgeführter Serienlackprozess beschrieben, in dem eine erfindungsgemäße Passivierungslösung Anwendung findet: Demzufolge erfolgen in der Fig. 2 als Vorbehandlungsschritte zunächst eine (optionale) mechanische Bearbeitung, zum Beispiel ein Schleifen. Anschließend wird eine naßchemische Vorbehandlung, das heißt ein Entfetten und ein Beizen, durchgeführt. Darauf folgt ein Passivierungsschritt, bei dem das Metallbauteil **3** zum Beispiel in ein Tauchbad aus der Passivierungslösung eingetaucht wird.

[0037] Die Passivierungslösung enthält zumindest die folgenden Hauptbestandteile:

| | |
|--------------------------------------|--------------------------|
| NaCl | mit 6400 mg/l |
| KCl | mit 400 mg/l |
| NaH ₂ PO ₄ | mit 124 mg/l |
| CaCl ₂ | mit 200 mg/l |
| NaHCO ₃ | mit 3700 mg/l |
| MgSO ₄ ·7H ₂ O | mit 200 mg/l |
| Chelatligand | zwischen 1 und 20 mmol/l |

[0038] Dabei dient NaCl und KCl in der Passivierungslösung zur Aktivierung der Metall-Oberfläche **25**. Die Komponenten NaH₂PO₄ und CaCl₂ unterstützen den Beschichtungsprozess durch Einbau der Ca²⁺- und PO₄³⁻-Ionen in die Konversionsschicht **5**.

[0039] Die Weinsäure bewirkt den nachfolgend anhand der **Fig. 1b** und **Fig. 1c** beschriebenen Schichtbildungsmechanismus zur Bildung der Konversionsschicht **5**. So funktioniert die Weinsäure in einem ersten Prozessschritt (**Fig. 1b**) als ein sogenannter Chelatkomplexbildner, bei dem die in der Passivierungslösung koordinativ gebundenen Ca²⁺-Ionen im jeweiligen Weinsäure-Molekül komplexiert gebunden werden, und zwar unter Bildung eines Chelatkomplexes **8** (**Fig. 1b**). Im Chelatkomplex **8** sind die Ca²⁺-Ionen durch elektrostatische Anziehung (in der **Fig. 1b** und **Fig. 1c** durch gestrichelte Linien angedeutet) gebunden. Hintergrund ist, dass die freien Elektronenpaare bei den funktionellen C=O-Endgruppen sowie den OH-Endgruppen der Weinsäure eine hohe Dichte negativer Ladungsträger erzeugen, die eine Wechselwirkung mit den positiv geladenen Ionen (Mg²⁺, Ca²⁺) eingehen; der Chelatkomplexbildner (alternativ zur Weinsäure zum Beispiel auch Aminosäuren/Vitamine) kann somit Ionen binden. Wird anstelle der Weinsäure eine Aminosäure (zum Beispiel die Aminosäure L-Arginin) oder ein geeignetes Vitamin als Chelatkomplexbildner in der Passivierungslösung verwendet, sind die gegebenenfalls deprotonierten funktionellen Gruppen nicht C=O-Endgruppen, sondern NH₂/NH-Endgruppen, COOH-Endgruppen, PO₄³⁻-Endgruppen, SH-Endgruppen oder OH-Endgruppen.

[0040] In einem zweiten Prozessschritt (**Fig. 1c**) wird der Chelatkomplex **8** über funktionelle Gruppen, das heißt beispielsweise über OH-Endgruppen, an die Oberfläche **25** des Metallbauteils **3** kurzzeitig physikalisch-reversibel adsorbiert (in der **Fig. 1c** mit gestricheltem Pfeil angedeutet). Die im Chelatkomplex **8** gebundenen Ca²⁺-Ionen werden daher mit an die Oberfläche **25** transportiert. Dort kommt es zur Reaktion mit den in der Passivierungslösung gelösten Phosphaten (in der **Fig. 1c** mit einem Doppelpfeil angedeutet) und zur Bildung der kalziumphosphathaltigen Konversionsschicht **5**. Anschließend erfolgt eine Desorption des Chelatkomplexbildners (das heißt des Chelatliganden) und der gleiche Prozess kann erneut stattfinden.

[0041] Erfindungsgemäß ist die Weinsäure (oder auch eine andere geeignete Substanz) bevorzugt als alleiniger Chelatkomplexbildner in der Passivierungslösung enthalten. Auf diese Weise erfolgt ein dirigiertes Schichtwachstum, bei dem bevorzugt einzig die Weinsäure als Chelatkomplexbildner-Substanz wirkt. Der von der Weinsäure eingeleitete Schichtbildungsmechanismus ist daher nicht durch andere konkurrierende Substanzen beeinträchtigt, die ebenfalls als Chelatkomplexbildner wirken können. Auf diese Weise kann die Konversionsschicht **5** mit einer bevorzugt geschlossenen, rissarmen Schichtmorphologie ausgebildet werden. Die Konversionsschicht **5** weist daher im Vergleich zu Konversionsschichten mit Rissstrukturen eine verbesserte Schutzwirkung auf.

[0042] Wie oben erwähnt, wird im vorliegenden Ausführungsbeispiel als einzige Chelatkomplexbildner-Substanz Weinsäure verwendet. Es ist jedoch hervorzuheben, dass die Erfindung nicht auf dieses Ausführungsbeispiel beschränkt ist. Anstelle dessen kann die Passivierungslösung auch mehrere, unterschiedliche Chelatkomplexbildner-Substanzen enthalten.

[0043] Die erfindungsgemäße Konversionsschicht **5** weist zudem karbonathaltige Schichtbestandteile auf. Diese werden in der Passivierungslösung durch die Komponente NaHCO₃ und CO₂ (aus der Atmosphäre) bereitgestellt.

[0044] Insgesamt handelt es sich daher bei der erfindungsgemäßen Passivierungslösung um eine wässrige Behandlungsflüssigkeit, deren pH-Wert im Bereich von etwa 7 oder im sauren Bereich liegt. Die Passivierung erfolgt bevorzugt in dem Tauchbad bei Raumtemperatur. Die Behandlungszeit richtet sich nach dem eingestellten pH-Wert, der Prozesstemperatur und gegebenenfalls einer zusätzlichen Polarisierung sowie der gefor-

derten Solldicke der Beschichtung. Nach der Passivierung wird das Bauteil **3** einem Spül-/Trocknungsvorgang zugeführt. Der obige Beschichtungsprozess kann mittels einer pH-Wert-Reduktion auf einen pH-Wert von 1 bis 5 und/oder durch eine Temperaturerhöhung um 15 bis 80°C beschleunigt werden.

[0045] Das mit der Konversionsschicht **5** beschichtete Bauteil **3** wird im vorliegenden Anwendungsfall in der weiteren Prozeßabfolge (gemäß der **Fig. 3**) in einer Beschichtungsstation **17** mit einer KTL-Schicht **6** (das heißt einer organischen Schutzschicht) versehen. So erfolgt die KTL in gängiger Praxis im Tauchverfahren, bei dem zwischen der Karosserie **15** und dem Tauchbecken eine elektrische Gleichspannung angelegt wird, wodurch die im Tauchbad gelösten Lackpartikel vom Bauteil **3** angezogen werden und dort gleichmäßig haften bleiben. Zusätzlich erforderliche Vor- oder Nachbehandlungsschritte sind aus Gründen des einfacheren Verständnisses der Erfindung weggelassen.

[0046] In einer nachgeschalteten Trocknungsstation **18** durchläuft das Bauteil **3** mit vorgegebener Fördergeschwindigkeit einen Durchlaufofen, in dem die KTL-Schicht **6** bei Prozesstemperaturen im Bereich von zum Beispiel 180°C eingebrannt wird. Anschließend wird im Prozessschritt II in einer Beschichtungsstation **20** eine Pulverbeschichtung durchgeführt, bei der die Schicht **7** (**Fig. 1**) auf das Bauteil **3** aufgetragen wird. Bei der Pulverbeschichtung **20** werden die Lackpartikel durch ein elektrostatisches Feld von unter Spannung stehenden Spitzköpfen zu dem geerdeten Bauteil **3** transportiert. Im Anschluss daran erfolgt in einer weiteren Station **19** ein Einbrennvorgang in einem Durchlaufofen.

[0047] Im Anschluss an den Bauteil-Beschichtungsprozess L (das heißt Prozessschritte I und II der **Fig. 3**) wird das Leichtmetallbauteil **3** in einem beispielhaft möglichen Anwendungsfall als ein sichtseitiges Fahrzeug-Außenteil in einem Fügevorgang (zum Beispiel Kleben und/oder Schrauben) an eine noch nicht lackierte Rohbaukarosserie **15** gefügt. Die Rohkarosserie **15** wird in einem kontinuierlichen Prozess in eine Karosserie-Lackieranlage (siehe **Fig. 4**) gefördert. Dort erfolgt eine Grundierung **25** im Tauchverfahren. Darauf folgend wird die mit der Grundierung versehene Rohkarosserie **15** zu einer weiteren Beschichtungsstation **29** geführt, in der ein KTL-Prozess erfolgt. Dem KTL-Prozess **29** ist ebenfalls ein Durchlaufofen **31** nachgeschaltet, in dem bei hoher Temperatur ein Einbrennen der Beschichtung erfolgt. Anschließend wird in einer weiteren Beschichtungsstation **33** ein herkömmlicher automobiler Vierschicht-Lackaufbau **9** aufgebracht, der nachfolgend einem Einbrennvorgang **35** unterworfen wird.

[0048] Der in der **Fig. 4** gezeigte Karosserie-Lackierprozess wird mit bereits vorbeschichtetem Leichtmetallbauteil **3** durchgeführt. Das heißt das Leichtmetallbauteil **3** ist elektrisch isoliert, so dass die im Rohkarosserie-Lackierprozess applizierte KTL-Schicht nicht mehr haften bleiben, wogegen sich der herkömmliche automobiler Lackaufbau **9** (das heißt ein Vierschichtaufbau) ohne weiteres auf der Pulverbeschichtung **7** des Metallbauteils **3** applizieren lässt.

[0049] In den **Fig. 5** bis **Fig. 7** ist in Ansichten entsprechend der **Fig. 1** das Leichtmetallbauteil **3** in unterschiedlichen Prozessschritten gezeigt. So ist in der **Fig. 5** das Leichtmetallbauteil **3** mit gereinigter sowie freigelegter metallischer Oberfläche **25** gezeigt. In der **Fig. 6** ist das Leichtmetallbauteil **3** nach erfolgter Passivierung sowie Spülen oder Trocknen gezeigt. Demzufolge ist die Konversionsschicht **5** auf der Oberfläche **25** des Leichtmetallbauteils appliziert. In der **Fig. 7** ist das Leichtmetallbauteil **3** nach erfolgtem KTL-Prozess gezeigt.

[0050] Es ist hervorzuheben, dass die Erfindung keinesfalls auf diesen obigen speziellen Anwendungsfall beschränkt ist. Vielmehr kann in anderen Anwendungsfällen die Konversionsschicht **5** auch als alleinige Schicht (das heißt im Einschichtaufbau ohne zusätzliche Zwischen- und Deckschichten) auf dem Leichtmetallbauteil **3** verbleiben.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 102014005444 A1 [0003, 0004]
- DE 19630289 C2 [0003]
- WO 2015/015524 A [0005]
- DE 3715663 A1 [0005]
- JP 2009-228087 [0005]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Passivierung einer Oberfläche (25) eines Metallbauteils (3), bei dem in einem Passivierungsschritt unter Verwendung einer wässrigen Passivierungslösung auf der Oberfläche (25) eine kalziumphosphathaltige Konversionsschicht (5) erzeugt wird, die Oxide und Hydroxide sowie Karbonate des Bauteilwerkstoffes und der Passivierungslösung aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Passivierungslösung für die Bildung der Konversionsschicht (5) zumindest eine als Chelatkomplexbildner wirkende Substanz aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Passivierungslösung für die Bildung der Konversionsschicht (5) eine bis drei Chelatkomplexbildner-Substanzen aufweist, und/oder dass die Passivierungslösung genau eine als Chelatkomplexbildner wirkende Substanz, das heißt keine Mehrzahl von Chelatkomplexbildner-Substanzen, aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Chelatkomplexbildner eine organische Substanz mit gegebenenfalls deprotonierten funktionellen Gruppen mit einem oder mehreren freien Elektronenpaaren verwendet wird, das heißt zum Beispiel OH-Endgruppen, COOH-Endgruppen, NH₂-Endgruppen oder dergleichen, und dass insbesondere als organische Substanz eine organische Säure bzw. deren Salze, eine Aminosäure oder ein geeignetes Vitamin verwendet wird, und/oder dass zusätzlich oder alternativ dazu die folgenden Substanzen als Chelatkomplexbildner verwendbar sind: Alkohole, Phenole, Naphthole, Enole, Thiole, Sulfonsäure, Phosphorsäureester, Phosphonsäure.

4. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die in der Passivierungslösung enthaltene organische Säure eine Weinsäure, eine Essigsäure oder L-Arginin ist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die als Chelatkomplexbildner wirkende Substanz mit einer Konzentration im Bereich von 1–20 mmol/l in der Passivierungslösung enthalten ist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest die Oberfläche (25) des Bauteils (3) durch ein Leichtmetall, insbesondere Magnesium, Aluminium oder Legierungen davon, gebildet ist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Passivierungslösung als Aktivatoren zur Aktivierung der Oberfläche (25) des Bauteils (3) zumindest die folgenden Bestandteile aufweist:

| | |
|------|---|
| NaCl | mit einer Konzentration zwischen 5000 und 8000, insbesondere 6400 mg/l; und/oder |
| KCl | mit einer Konzentration zwischen 300 und 500, insbesondere 400 mg/l, |

und dass insbesondere die Bestandteile NaCl und KCl in Kombination in der Passivierungslösung enthalten sind.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Passivierungslösung MgSO₄·7H₂O mit einer Konzentration zwischen 100 und 400, insbesondere 200 mg/l, enthält.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Passivierungslösung zur Unterstützung der Schichtbildung zumindest die folgenden Bestandteile enthält, die als Fragmente (das heißt Ca²⁺ oder PO₄³⁻) in die Konversionsschicht (5) integriert werden:

| | |
|----------------------------------|---|
| NaH ₂ PO ₄ | mit einer Konzentration zwischen 100 und 170, insbesondere 124 mg/l, und/ oder |
| CaCl ₂ | mit einer Konzentration zwischen 170 und 300, insbesondere 200 mg/l. |

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Konversionsschicht (5) zur Unterstützung der Schichtbildung karbonathaltige Bestandteile aufweist, und dass insbesondere zur Bereitstellung der karbonathaltigen Bestandteile die Passivierungslösung NaHCO₃ enthält, und zwar insbesondere mit einer Konzentration zwischen 3500 und 4500, insbesondere 3700 mg/l.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der pH-Wert der Passivierungslösung in einem neutralen bis sauren Bereich liegt.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wässrige Passivierungslösung zumindest genau die folgenden Bestandteile in Kombination enthält:

| | |
|--------------------------------------|--|
| NaCl | mit einer Konzentration zwischen 5000 und 8000, insbesondere 6400 mg/l; und/oder |
| KCl | mit einer Konzentration zwischen 300 und 500, insbesondere 400 mg/l, |
| NaH ₂ PO ₄ | mit einer Konzentration zwischen 100 und 170, insbesondere 124 mg/l, und/oder |
| CaCl ₂ | mit einer Konzentration zwischen 170 und 300, insbesondere 200 mg/l |
| NaHCO ₃ | mit einer Konzentration zwischen 3500 und 4500, insbesondere 3700 mg/l |
| MgSO ₄ ·7H ₂ O | mit einer Konzentration zwischen 100 und 400, insbesondere 200 mg/l |
| Chelatkomplex | bildner mit insbesondere 1 bis 20 mmol/l |

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Konversionsschicht (5) des Bauteils (3) in einem folgenden Beschichtungsprozess (L) mit zumindest einer Schicht (6, 7, 9) überdeckt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Beschichtungsprozess (L) einen ersten Beschichtungsschritt (I) aufweist, bei dem eine organische Schutzschicht, insbesondere eine KTL-Schicht (6), gebildet wird, und zwar insbesondere in einem Tauchverfahren unter angelegter Gleichspannung, wodurch die im Tauchbad gelösten Lackpartikel vom Bauteil (3) angezogen werden und dort unter Bildung der KTL-Schicht (6) haften bleiben, und/oder mit zumindest einem weiteren Beschichtungsschritt (II), bei dem zumindest eine Schicht (7) aufgebracht wird, und zwar insbesondere in einem Pulverbeschichtungsprozess unter angelegter Gleichspannung.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Konversionsschicht (5) mit einer im Wesentlichen geschlossenen, rissarmen Schichtmorphologie ausgebildet wird, und dass insbesondere die Schichtmorphologie beim ersten Beschichtungsschritt (I) eine ausreichende elektrische Restleitfähigkeit zwischen dem Tauchbad und dem Bauteil-Werkstoff gewährleistet.

16. Passivierungslösung zur Bildung einer Konversionsschicht (5) für eine Oberfläche (25) eines Metallbauteils (3) in einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1a

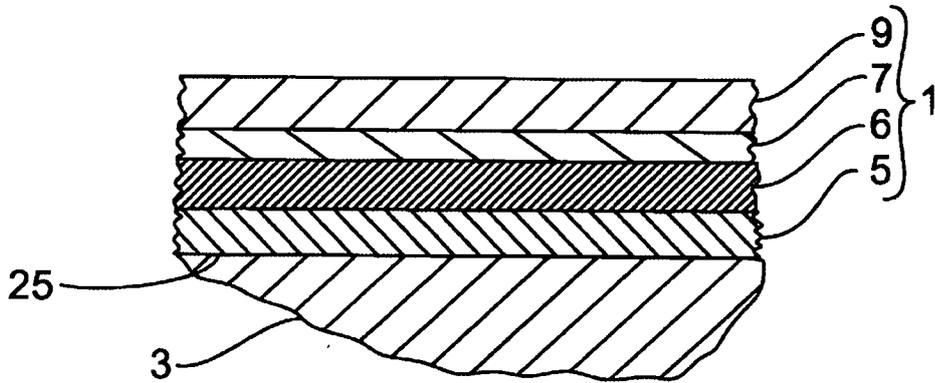


Fig. 1b

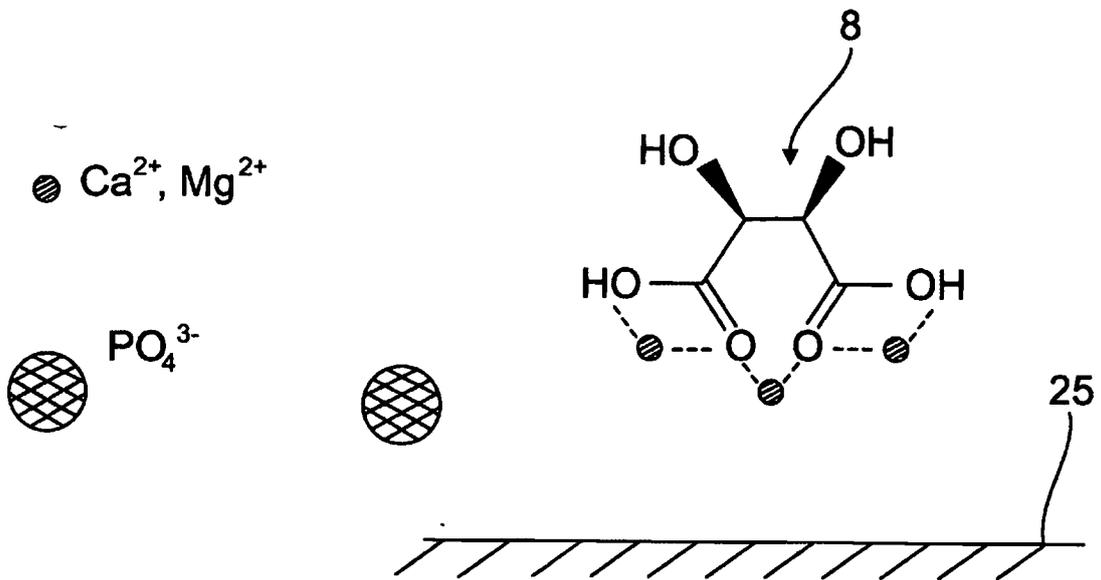


Fig. 1c

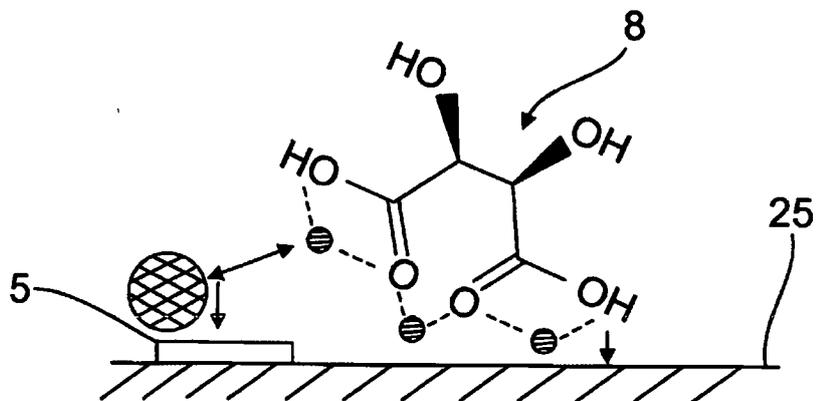


Fig. 2

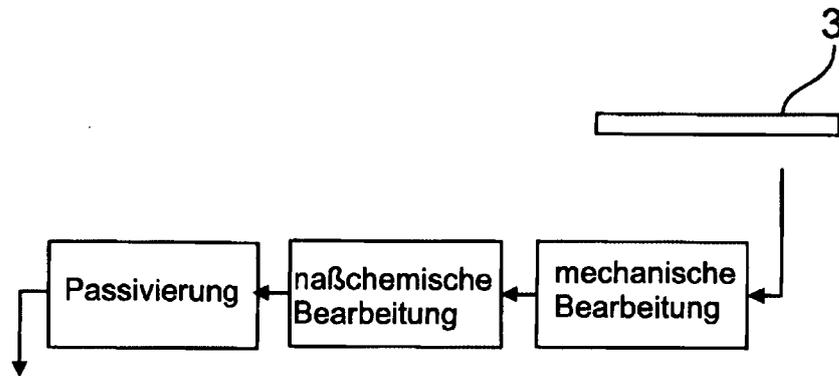


Fig. 3

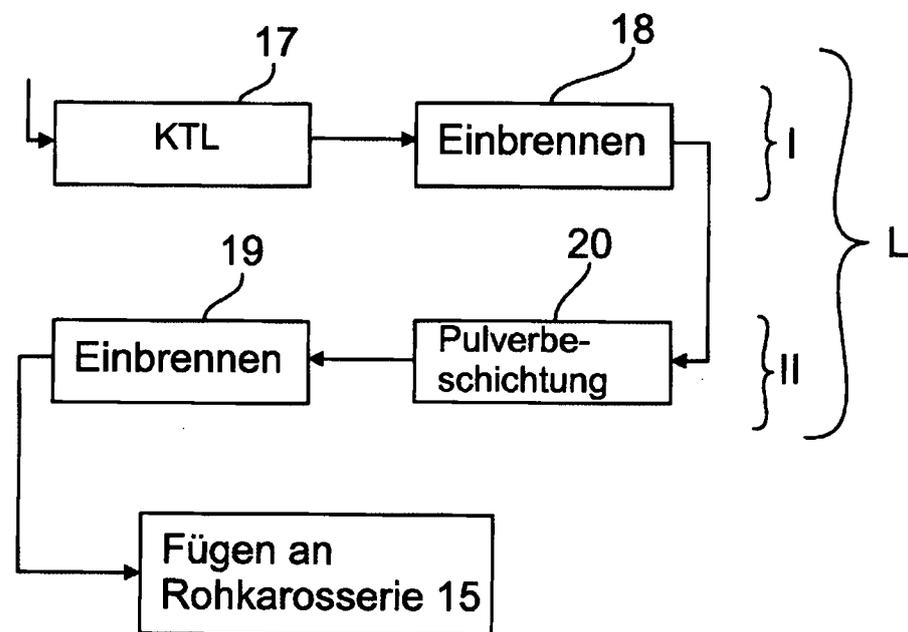


Fig. 4

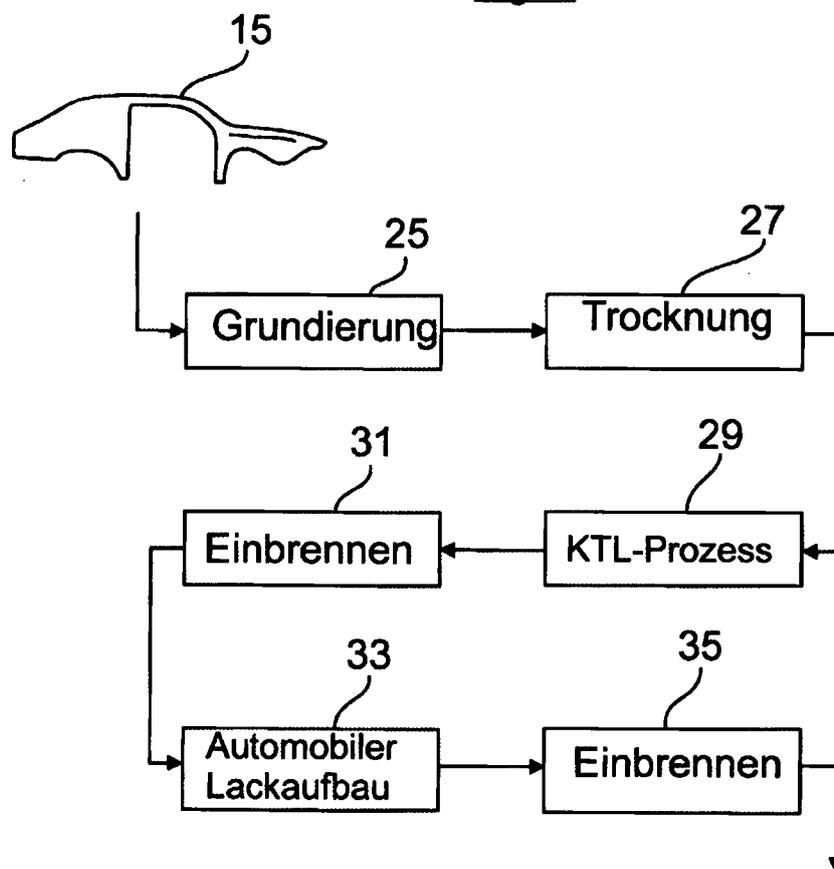


Fig. 5

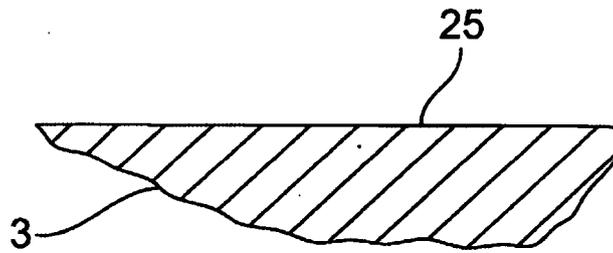


Fig. 6

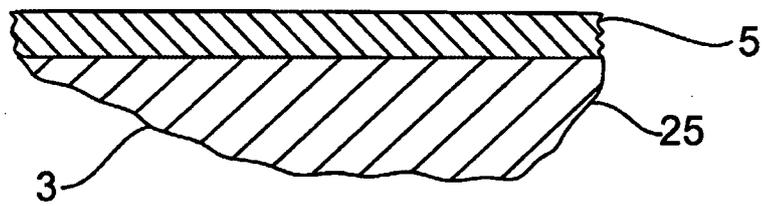


Fig. 7

